

Wirkungsweise ionischer Flüssigkeiten auf Metall/Träger-Katalysatoren für die Hydrierung von Citral



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
kumulative Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jürgen Arras

aus Darmstadt

Referent:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus

Korreferenten:

Prof. Dr.-Ing. G. Herbert Vogel

Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Wasserscheid

Tag der Einreichung:

19. April 2010

Tag der mündlichen Prüfung:

31. Mai 2010

Darmstadt 2010

D17

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 15. März 2007 bis 19. April 2010 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus durchgeführt und setzt sich kumulativ aus folgenden Veröffentlichungen zusammen:

- I Jürgen Arras, Martin Steffan, Peter Claus, „Hydrogenation of Citral using Ionic Liquids as Bulk Solvents or as Supported Ionic Liquid Layers“ in *VDI-Berichte Nr. 2039*, VDI-Verlag, Düsseldorf, **2008**, S. 109-114, (ISBN: 978-3-18-092039-9).
- II Jürgen Arras, Martin Steffan, Yalda Shayeghi, Peter Claus, „The promoting effect of a dicyanamide based ionic liquid in the selective hydrogenation of citral“, *Chemical Communications* **2008**, 4058-4060 (Hot Article).
- III Jürgen Arras, Martin Steffan, Yalda Shayeghi, Dominik Ruppert, Peter Claus, „Regioselective catalytic hydrogenation of citral with ionic liquids as reaction modifiers“, *Green Chemistry* **2009**, 11, 716-723.
- IV Jürgen Arras, Dominik Ruppert, Peter Claus, „Supported ruthenium catalysed selective hydrogenation of citral in presence of ionic liquids“, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 371, 73-77.
- V Jürgen Arras, Dominik Ruppert, Peter Claus, „Einfluss ionischer Flüssigkeiten mit funktionalisierten Kationen auf die Palladium katalysierte Flüssigphasenhydrierung von Citral“, *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, 81, 2007-2011.
- VI Jürgen Arras, Elisabeth Paki, Christina Roth, Jörg Radnik, Martin Lucas, Peter Claus, „How a supported metal is influenced by an ionic liquid: In-depth characterization of SCILL-type palladium catalysts and their hydrogen adsorption“, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 10520-10526.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Tagungen vorgestellt:

Vorträge

- (1) *Hydrogenation of Citral using Ionic Liquids as Bulk Solvents or as Supported Ionic Liquid Layers*,
J. Arras, M. Steffan, P. Claus,
1st SynTop Smart Synthesis and Technologies for Organic Processes in Potsdam,
11.-13. Juni 2008.
- (2) *One-pot-Produktion von Citronellal durch palladiumkatalysierte Citral-Hydrierung unter Zugabe ionischer Flüssigkeiten*,
J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus,
42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 11.-13. März 2009.
- (3) *The promoting effect of dicyanamide based ionic liquids in the citral hydrogenation: selective production of citronellal*,
J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus,
Achema 2009 in Frankfurt am Main, 11.-15. Mai 2009.
- (4) *Promoting effect of ionic liquids in citral hydrogenation: one-pot production of citronellal on modified metal/support catalysts*,
J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus,
21st National Annual Meeting of NACS in San Francisco, USA, 7.-12. Juni 2009.
- (5) *Ionic liquids as reaction modifiers in the heterogeneously catalyzed selective hydrogenation of citral*,
J. Arras, D. Ruppert, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus,
Europacat IX in Salamanca, Spanien, 30. August-4. September 2009.
- (6) *Einblicke in die Wirkungsweise ionischer Flüssigkeiten auf Palladium/Träger-Katalysatoren*,
J. Arras, E. Paki, C. Roth, P. Claus,
43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 10.-12. März 2010.
- (7) *Interaction of hydrogen with ionic liquid coated catalysts*,
J. Arras, E. Paki, P. Claus,
EUCHEM 2010 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids in Bamberg,
14.-19. März 2010.

Vorträge als Co-Autor

- (1) *The promoting effect of dicyanamide based ionic liquids in the selective citral hydrogenation*,
M. Steffan, J. Arras, P. Claus,
International Bunsen Discussion Meeting – Influence of Ionic Liquids on chemical and physicochemical reactions in Clausthal-Zellerfeld, 23.-25. November 2008.

Poster

- (1) *SILP-katalysierte Flüssigphasenhydrierung von Citral*,
J. Arras, P. Claus,
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 27.-29. Februar 2008.

-
- (2) *Hydrogenation of citral using ionic liquids: Selective production of citronellal with metal/support catalysts*,
J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus,
EUCHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids in Kopenhagen, Dänemark,
24.-29. August 2008.
 - (3) *Hydrogenation of Citral using Ionic Liquids as Supported Ionic Liquid Layers*,
J. Arras, M. Steffan, P. Claus,
Green Solvents –Progress in Science and Application in Friedrichshafen,
28. September-01. Oktober 2008.
 - (4) *Rutheniumkatalysierte Citralhydrierung in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten*,
J. Arras, D. Ruppert, P. Claus,
42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 11.-13. März 2009.
 - (5) *Ionische Flüssigkeiten als Promotoren: one-pot-Produktion von Citronellal durch palladiumkatalysierte Citralhydrierung*,
J. Arras, D. Ruppert, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus,
Jahrestreffen Reaktionstechnik 2009 in Würzburg, 08.-10. Juni 2009.
 - (6) *Kontinuierliche Hydrierung von Citral im Rieselbettreaktor an SCILL-Katalysatoren*,
N. Wörz, J. Arras, P. Claus,
43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 10.-12. März 2010.

Weitere Veröffentlichungen und Beiträge auf Konferenzen:

Veröffentlichungen

- (1) *Highly dispersed gold particles on polyaniline – a new nanocatalyst for selective hydrogenation*,
F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus in
The Open Physical Chemistry Journal **2007**, 1, 1-4.
- (2) *Carbon-carbon double bond versus carbonyl group hydrogenation: controlling the intramolecular selectivity with polyaniline supported platinum catalysts*,
M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, C. Roth, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus in
Advanced Synthesis & Catalysis **2008**, 350, 1337-1348.
- (3) *Catalytic and Mechanistic Investigation of Polyaniline Supported PtO₂ Nanoparticles: A combined in situ/operando EPR, DRIFTS and EXAFS Study*,
F. Klasovsky, J. Hohmeyer, A. Brückner, M. Bonifer, J. Arras, M. Steffan, J. Radnik,
C. Roth, P. Claus in
Journal of Physical Chemistry C **2008**, 112, 19555-19559.
- (4) *Binary Au/MWCNT and ternary Au/ZnO/MWCNT nanocomposites: Synthesis, characterisation and catalytic performance*,
J. Khanderi, R. C. Hoffmann, J. Engstler, J. J. Schneider, J. Arras, P. Claus,
G. Cherkashinin in *Chemistry – A European Journal* **2009**, 16, 2300-2308.

Patent

- (1) *Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysators für die Oxidation von Kohlenmonoxid, dieser geträgerte Katalysator sowie ein Verfahren zur Oxidation von Kohlenmonoxid*,

P. Claus, J. Arras, M. Bonifer, F. Klasovsky, M. Lucas, M. Steffan,
Offenlegungsschrift DE 10 2007 024 619 A1, **2008**.

Vorträge als Co-Autor

- (1) *Ungewöhnliche Trägermaterialien für Edelmetall-Trägerkatalysatoren*,
F. Klasovsky, J. Arras, M. Steffan, P. Claus,
50. Sitzung des Arbeitsausschusses Katalyse der Dechema in Frankfurt am Main, 22.
Januar 2007.
- (2) *Neuartiges Katalysatorsystem für Selektivhydrierungen: Gold / Polyanilin*,
M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, P. Claus,
40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 14.-16. März 2007.
- (3) *PANI-supported Pt catalysts both in heterogeneous catalysis and fuel cells*,
M. Michel, F. Ettingshausen, A. Wolz, A. Weidner, M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras,
P. Claus, C. Roth,
42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 11.-13. März 2009.

Poster

- (1) *Citral Hydrogenation in Hexane and Ionic Liquids*,
M. Steffan, M. Lucas, J. Arras, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus,
First International IUPAC Conference on Green Chemistry in Dresden, 10.-15. September
2006.
- (2) *Selective Hydrogenation of Citral in Organic Solvents and Ionic Liquids*,
M. Steffan, M. Lucas, J. Arras, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus,
Green Solvents for Processes in Friedrichshafen, 8.-10. Oktober 2006.
- (3) *Hydrierung von Citral in ionischen Flüssigkeiten*,
J. Arras, M. Steffan, P. Claus,
40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 14.-16. März 2007.
- (4) *Vergleich konventioneller und Polyanilin-geträgerter Edelmetallkatalysatoren für die
Selektivhydrierung von Citral*,
F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus,
40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 14.-16. März 2007.
- (5) *Catalysts based on electrically conducting polymer polyaniline: tunable selectivity in the
selective hydrogenation of the α,β -unsaturated aldehyde citral*,
F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus,
13th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous
Catalysis (ISHHCXIII) in San Francisco, USA, 16.-20. Juli 2007.
- (6) *Heterogeneous catalysts in Ionic Liquids – do they ‘control’ product selectivity in selective
hydrogenation*,
M. Steffan, J. Arras, P. Claus,
Europacat 8 in Turku/Abo, Finnland, 26.-31. August 2007.
- (7) *Comparison between conventional and polyaniline supported precious metal catalysts for
selective citral hydrogenation*,
F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, P. Claus,
Europacat 8 in Turku/Abo, Finnland, 26.-31. August 2007.
- (8) *Glycerol-Oxidation mittels polyanilingeträgerter Katalysatoren*,
A. Brandner, J. Arras, F. Klasovsky, M. Steffan, P. Claus,
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 27.-29. Februar 2008.

-
- (9) *Charakterisierung eines polyanilingetragerten Platinkatalysators und dessen Einsatz in der Oxidation von Kohlenmonoxid*,
F. Klasovsky, A. Brückner, J. Arras, M. Bonifer, J. Hohmeyer, M. Lucas, M. Steffan,
J. Radnik, C. Roth, P. Claus,
41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 27.-29. Februar 2008.
- (10) *Polyaniline supported gold nanoparticles in chemocatalysed reactions*,
J. Arras, M. Steffan, F. Klasovsky, A. Brandner, P. Claus,
GOLD 2009 – The 5th international conference on gold science, technology and its applications in Heidelberg, 26.-29. Juli 2009.
- (11) *Inspiration from heterogeneous catalysis: application of ionic liquids in fuel cells*,
S. Kaserer, J. Arras, P. Claus, C. Roth,
43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker in Weimar, 10.-12. März 2010.

Dank

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas und die hervorragende Zusammenarbeit während meiner Promotion. Sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und sein freundschaftlich ausgeübter Führungsstil ließen mir große Freiheiten hinsichtlich der Gestaltung dieser Arbeit zu, welches förderlich in Bezug auf meine wissenschaftliche und persönliche Entwicklung war.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Wasserscheid möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats bedanken.

Von essentieller Bedeutung zum Gelingen dieser Arbeit trugen Yalda Shayeghi, Dominik Rupert und Elisabeth Paki durch Anfertigung ihrer Diplomarbeiten bei – dafür meinen herzlichen Dank. Frederick Schwab, Niu Jian, Mario Hellmund und Constantin Voss seien auch für ihren Beitrag durch Vertiefungspraktika gedankt. Im Vorfeld dieser Arbeit wurden wegweisende Experimente von Martin Steffan geleistet, dem ich hierfür herzlich zu danken habe.

Mein besonderer Dank richtet sich an die *Belegschaft* des Raumes 105, es war eine unvergessliche Zeit mit unzähligen, erheiternden Momenten; an dieser Stelle seien im Einzelnen Torsten Schulz, Nicolai Wörz, Armin Brandner, Martin Steffan, Björn Schichtel, Séval Schichtel, Florian Klasovsky und Marcus Bonifer genannt. Darüber hinaus danke ich dem gesamten Arbeitskreis für eine kollegiale Atmosphäre, der bei auftretenden Problemen oder wissenschaftlichen Fragestellungen sich durch eine hohe Hilfs- bzw. Diskussionsbereitschaft mir gegenüber auszeichnete. Bei Kerstin Lehnert, Florian Klasovsky und Torsten Schulz bedanke ich mich für die Katalysatorcharakterisierung genauso wie Nicolai Wörz für die experimentelle Unterstützung am Rieselfilmreaktor.

Einige Personen und Institutionen haben durch ihre Bereitschaft zur Kooperation wertvolle Beiträge geliefert, ich möchte mich daher bei Frau Dr. Christina Roth, Fachbereich Materialwissenschaften der TU Darmstadt, Herrn Dr. Jörg Radnik, Leibniz-Institut für Katalyse, Herrn Dr. Axel Pachulski, KataLeuna GmbH Catalysts sowie der IR-Abteilung des Clemens-Schöpf-Instituts der TU Darmstadt für ihre experimentellen Durchführungen bedanken.

Abschließend danke ich meinen Eltern und meinem Bruder, die mich während meines Studiums auf vielfältige Weise unterstützten. Ich liebe Euch von ganzem Herzen.

Vorwort zur Gliederung dieser Arbeit

Als besonderes Merkmal wissenschaftlicher Arbeit ist deren Fortschritt durch Erlangung neuer Erkenntnisse zu nennen. Demzufolge stellen wissenschaftliche Artikel zum Zeitpunkt ihrer Veröffentlichung eine Momentaufnahme bezüglich einer gewählten Themenstellung dar. Hinsichtlich dieser Arbeit ist es daher nicht verwunderlich, dass ursprünglich angenommene Thesen im Frühstadium der Arbeit entweder durch weitere Beobachtungen oder Erkenntnisse im günstigen Falle bestätigt werden oder ganz und gar verworfen werden müssen. Außerdem wird durch die von Verlagen mitunter vorgegebene Manuskriptgröße allgemein in Veröffentlichungen sich auf wesentliche Ergebnisse beschränkt mit dem Nachteil, dass oft auf eine detailreiche Beschreibung verzichtet wird.

Dem Autor dieser Arbeit ist es daher von besonderem Interesse, dem Leser einen kurzen Überblick zur Gliederung dieser Arbeit zu gewährleisten. Auf den sechs eingangs genannten Veröffentlichungen gründet die vorliegende kumulative Dissertationsschrift, deren vollständige Artikel incl. möglicher Hintergrundinformationen sich am Ende der Arbeit befinden. Davor ist eine Zusammenfassung angestellt, die sich am üblichen Dissertationsmuster orientiert und darauf abzielt, einige grundlegende Aspekte, die in den Veröffentlichungen etwas zu kurz kamen, einleitend vorzustellen. So wird der Stand der Wissenschaft und Technik sowie der experimentelle Teil – besonders die GC-Analytik – weitaus detailreicher und aktueller beschrieben, als es in den Veröffentlichungen der Fall war. Im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse wird sich auf Wesentliches beschränkt, wobei die einzelnen Verweise auf die zugrunde liegenden Veröffentlichungen dieser Arbeit in römischer Zahlenfolge (z. B. [IV]) von den üblichen Verweisen hervorhebend gekennzeichnet sind. In der Diskussion wird zusammenführend aus den einzelnen Arbeiten der Versuch unternommen, die dort erlangten Erkenntnisse zu einem Gesamtbild zusammenzufügen.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	xii
1 Einleitung.....	1
2 Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.1 Selektive Flüssigphasenhydrierung von Citral.....	3
2.1.1 Reaktionsnetzwerk	3
2.1.2 Akademische Arbeiten.....	4
2.1.3 Industrielle Gesichtspunkte	6
2.2 Ionische Flüssigkeiten	6
2.2.1 Einführung	6
2.2.2 Dicyanamidbasierte ionische Flüssigkeiten	8
2.2.3 Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten	9
2.3 Hydrierung in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten.....	9
2.3.1 Verwendung als Lösungsmittel in der Citralhydrierung	10
2.3.2 Supported ionic liquid phase (SILP) Katalyse	10
2.3.3 Beschichtung von Metall/Träger-Katalysatoren mit ionischer Flüssigkeit (SCILL)	12
3 Aufgabenstellung.....	17
4 Experimenteller Teil	19
4.1 Chemikalien	19
4.2 Ionische Flüssigkeiten	19
4.3 Präparation	19
4.3.1 Metall/Träger-Katalysatoren	19
4.3.2 Modifikation von Metall/Träger-Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten	20
4.3.3 Formierung der Katalysatoren.....	20
4.4 Charakterisierungsmethoden	20
4.4.1 Optische Emissionsspektroskopie im induktiv gekoppelten Plasma	20
4.4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	21
4.4.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	21
4.4.4 Infrarotspektroskopie	21
4.4.5 Transmissionselektronenmikroskopie	21
4.4.6 Temperaturprogrammierte Reduktion/Desorption	21
4.4.7 Stickstoffphysisorption	21
4.4.8 Pulschromatographische Adsorption von Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid.....	21
4.4.9 Differentielle Adsorptionskalorimetrie	22
4.5 Apparaturen zur Ermittlung katalytischer Eigenschaften.....	22
4.5.1 Diskontinuierlicher Rührreaktor.....	22
4.5.2 Parallelreaktorsystem	23
4.5.3 Rieselfilmreaktor	24
4.6 Gaschromatographie	24
4.6.1 Apparatives	24
4.6.2 Umsatz, Selektivität und Ausbeute.....	24
4.6.3 Turn-over frequency und site-time-yield	26

5 Ergebnisse	27
5.1 Materialeigenschaften von SCILL-Katalysatoren.....	27
5.2 Citralhydrierung.....	28
5.2.1 Art der Zugabe an ionischer Flüssigkeit	28
5.2.2 Palladium/Träger-Katalysatoren	29
5.2.3 Ruthenium/Aluminiumoxid-Katalysatoren	32
5.2.4 Kontinuierlicher Betrieb im Rieselfilmreaktor	33
5.3 Wirkungsweise von Wasserstoff an Pd-SCILL-Katalysatoren	34
6 Diskussion.....	36
7 Zusammenfassung	43
Literaturverweise	45
Anhang.....	51
8 Kumulativer Teil.....	55

Abkürzungs-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abkürzungen

Physikalische Größen

A	GC-Flächeninhalt [mV min]
a	korrigierter GC-Flächeninhalt [mV min]
b	GC-Standardisierfaktor []
c_0	Eingangs-Konzentration [mol L ⁻¹]
D	Dispersität, Dispersionsgrad [mol mol ⁻¹]
d	Durchmesser [mm]
f	GC-Flächenkorrekturfaktor []
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [s ⁻¹]
l	Länge [m]
M	Molmasse [g mol ⁻¹]
m	Masse [kg]
n	Stoffmenge [mol]
p	Druck [MPa]
S	Selektivität []
S_{BET}	Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller [m ² g ⁻¹]
STY	<i>site-time yield</i> , auf das Aktivzentrum bezogene Zeitausbeute [s ⁻¹]
T	Temperatur [K]
t	Zeit [s]
t	Dicke [μm]
TOF	<i>turn-over frequency</i> , Katalysatorlaufrfrequenz [s ⁻¹]
TON	<i>turn-over number</i> , Katalysatorlaufzahl [mol mol ⁻¹]
V	Rauminhalt, Volumen [L]
V_{Pore}	Integrales Porenvolumen [mL g ⁻¹]
$\nu_{\text{Rühr}}$	Rührfrequenz [min ⁻¹]
ν	Frequenz in der IR-Spektroskopie [cm ⁻¹]
w	Massenanteil [Ma.-%]
X	Umsatzgrad []
Y	Ausbeute []

Akronyme

AA	<i>Alfa Aesar</i>
Ac	Acetylrest, H ₃ CCO ⁻
ATR	<i>attenuated total reflexion</i> , abgeschwächte Totalreflexion
BE	Bindungsenergie
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BJH	<i>Barrett-Joyner-Halenda</i>
Bu	Butylrest, C ₄ H ₉
DCA	Dicyanamid
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> , differentielle Kalorimetrie
EVO	<i>Evonik Degussa</i>
EXAFS	<i>extended x-ray absorption fine structure</i> , Feinstruktur der Röntgenabsorption
GC	Gaschromatographie
HP	<i>Hewlett-Packard</i>
ICP	<i>inductive coupled plasma</i> , induktiv gekoppeltes Plasma
IL	<i>ionic liquid</i> , ionische Flüssigkeit
ILs	<i>ionic liquids</i> , ionische Flüssigkeiten
IR	Infrarot
Ma.-%	Massenprozent
Me	Methylrest, CH ₃
n. a.	nicht angegeben
n. b.	nicht bestimmt
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , kernmagnetische Resonanz
OES	Optische Emissions-Spektroskopie
SCILL	<i>solid catalyst with ionic liquid layer</i> , mit IL beschichteter Katalysator
SILCA	<i>supported ionic liquid catalyst</i> , mit IL beschichteter Katalysator

SILP	<i>supported ionic liquid phase</i> , geträgerte Phase an ionischer Flüssigkeit
SMSI	<i>strong metal support interaction</i> , starke Metall-Träger-Wechselwirkung
Tf	Trifluoromethansulfonatrest (Triflylrest), $\text{F}_3\text{C-SO}_2^-$
v. l. n. r.	von links nach rechts
XAS	<i>x-ray absorption spectroscopy</i> , Röntgenabsorptionsspektroskopie
XANES	<i>x-ray absorption near edge spectroscopy</i> , Nahkantenabsorptionsspektroskopie
XPS	<i>x-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Kationakronyme von ionischen Flüssigkeiten

[A336]	Aliquat 336
[BMIM]	1-Butyl-3-methylimidazolium
[BMPL]	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
[B3MPYR]	1-Butyl-3-methylpyridinium
[EMIM]	1-Ethyl-3-methylimidazolium
[HMIM]	1-Hexyl-3-methylimidazolium
[M(CN)MIM]	1-Cyanomethyl-3-methylimidazolium
[M(CN)MPL]	1-Cyanomethyl-1-methylpyrrolidinium
[M(CN)MMO]	1-Cyanomethyl-1-methylmorpholinium
[M(OH)MIM]	1-Hydroxyethyl-3-methylimidazolium
[M(OH)MPL]	1-Hydroxyethyl-1-methylpyrrolidinium
[M(OH)MMO]	1-Hydroxyethyl-1-methylmorpholinium
[M(OMe)MIM]	1-Methoxyethyl-3-methylimidazolium
[M(OMe)MPL]	1-Methoxyethyl-1-methylpyrrolidinium
[M(OMe)MMO]	1-Methoxyethyl-1-methylmorpholinium
[N _{8,8,1}]	Methyltrioctylammonium
[P _{6,6,14}]	Trihexyltetradecylphosphonium

Indices

f	Film
i	Substanz <i>i</i>
i	innen
Kat	Katalysator
max	maximal
R	Reaktor
theo	theoretisch

Abbildungen

Abbildung 1: Herstellung von Geraniol durch Platin/Kohle-katalysierte Citralhydrierung unter Verwendung von Eisensulfat als Modifikator nach Adams und Garvey. ⁴	2
Abbildung 2: Reaktionsnetzwerk der Citralhydrierung, <i>E</i> - bzw. <i>Z</i> -3,7-Dimethyl-2,7-octadienal (<i>E</i> -1 bzw. <i>Z</i> -1, <i>Isocitral</i>), <i>E</i> - bzw. <i>Z</i> -3,7-Dimethyl-2-octenal (<i>E</i> -2 bzw. <i>Z</i> -2), <i>E</i> - bzw. <i>Z</i> -3,7-Dimethyl-2-octen-1-ol (<i>E</i> -3 bzw. <i>Z</i> -3).	3
Abbildung 3: Abhängigkeit der initialen TOF vom % <i>d</i> -Charakters des verwendeten Aktivmetalls für die Metall/SiO ₂ -katalysierte die Citralhydrierung bei 300 K, 103 kPa H ₂ und 0,06 mol L ⁻¹ in <i>n</i> -Hexan. ¹⁸	5
Abbildung 4: Überblick der verschiedenen Ionentypen zur Bildung ionischer Flüssigkeiten; obere Reihe v. l. n. r. mit Alkylketten substituierte Ammonium-, Pyrrolidinium-, Pyridinium-, Imidazolium- und Phosphoniumkationen; mittlere Reihe v. l. n. r. mit Nitril-, Methoxy- oder Hydroxygruppen funktionalisierte Pyrrolidinium-, Morpholinium- und Imidazoliumkationen; untere Reihe v. l. n. r. Acetat-, Dicyanamid-, Bistriflylimid-, Triflat- und Octylsulfatanion.	7
Abbildung 5: Gasphasenhydrierung von 1-Hexen an einem rhodiumhaltigen SILP-Katalysator. ⁸⁰	11
Abbildung 6: Konzept Solid Catalyst Ionic Liquid Layer (SCILL). ⁶	13
Abbildung 7: Bereits mit dem SCILL-Konzept untersuchte Substrate (1-Octin, Zimtaldehyd, Naphthalin). ⁸	14
Abbildung 8: Fließbild des in dieser Arbeit verwendeten diskontinuierlich geführten Rührreaktors.	22
Abbildung 9: Fließbild des in dieser Arbeit verwendeten Parallelreaktorsystems.	23

Abbildung 10: Gaschromatogramm einer Referenzmischung, <i>n</i> -Hexan (1), Dihydrocitronellal (2), <i>n</i> -Tetradecan (3), Citronellal (4), Isopulegol (5), Menthol (6), 3,7-Dimethyloctan-1-ol (7), <i>cis</i> -Citral (8), <i>cis</i> -Isocitral (9), <i>trans</i> -Citral (10), <i>trans</i> -Isocitral (11), Citronellol (12), Nerol (13), Geraniol (14).	25
Abbildung 11: Schematische Vorstellung der Bedeckung von geträgerten Metallnanopartikeln durch ionische Flüssigkeiten (SCILL-Konzept) [II].....	27
Abbildung 12: Verfahrensweisen in der Citralhydrierung, Versuche mit SCILL-Katalysator (links) oder mit ionischen Flüssigkeiten als Additiv (rechts).	29
Abbildung 13: Hauptreaktionspfad der palladiumkatalysierten Citralhydrierung.	30
Abbildung 14: Citronellalausbeuten durch Palladium-SCILL-Katalyse, Bedingungen: ohne IL [II], [BMIM][NTf ₂][I], [M(CN)MIM][NTf ₂][V], [BMIM][N(CN) ₂][II].	30
Abbildung 15: Promotierender Effekt zur Herstellung von Citronellal durch Zugabe ionischer Flüssigkeiten [III]..	31
Abbildung 16: Selektivität zu Citronellal für die Pd/SiO ₂ -katalysierte Citralhydrierung, Kationeneinfluss auf [N(CN) ₂] ⁻ -SCILL-Katalysatoren (links), Additivvariation unter Anwendung von [BMIM][N(CN) ₂](rechts) [III]...	32
Abbildung 17: Selektivität zu Geraniol/Nerol sowie Citronellal für die rutheniumkatalysierte Citralhydrierung unter Anwendung [NTf ₂] ⁻ basierten ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmodifikatoren [IV].	33
Abbildung 18: Wasserstoffaufnahmen sowie Adsorptionswärmen von Pd-SCILL-Katalysatoren [VI].....	35
Abbildung 19: Schematische Vorstellung über die Wirkungsweise von [BMIM][N(CN) ₂] auf die Wasserstoffadsorption SiO ₂ -geträgerten Palladium-Nanopartikels auf Basis der gegenwärtigen Untersuchungen mittels XPS, H ₂ -Pulschemisorption sowie –Kalorimetrie; die Ausbildung einer IL-Schicht um den Nanopartikel herum führt zu einer Abnahme der Wasserstoffadsorption und möglicherweise einem partiellen Ablösen einzelner Palladiumatome.	39
Abbildung 20: Schematische Vorstellung über den Einfluss dicyanamidbasierter ionischer Flüssigkeiten auf den Ad- und Desorptionsmechanismus des Citrals und dessen Folgeprodukte an einem SiO ₂ -geträgerten Palladium-Nanopartikel, der Einfachheit halber wurde auf Strukturformeln verzichtet.	41
Abbildung 21: One-Pot-Produktion von Citronellal durch palladiumkatalysierte Citral-Hydrierung unter Zugabe von [BMIM][N(CN) ₂] als Katalysator-Beschichtung.....	43

Tabellen

Tabelle 1: Übersicht der Verfahrensbedingungen im Batchreaktor zur palladiumkatalysierten Citralhydrierung sowie Citralumsatz, Selektivität und Ausbeute am Wunschprodukt Citronellal. Ungefähre Werte wurden auf Basis von in der Literatur vorhandenen Daten ermittelt.....	15
Tabelle 2: In dieser Arbeit präparierte Pd/SiO ₂ -Katalysatoren und deren Bezeichnung.....	20
Tabelle 3: Übliche Reaktionsbedingungen der Versuche im Batchreaktor.	23

1 Einleitung

Katalysatoren sind Stoffe, die chemische Reaktionen beschleunigen können ohne sich selbst zu verbrauchen, und deren Entwicklung stellt eine Schlüsseltechnologie zur Verbesserung chemischer Prozesse hinsichtlich ihrer Rohstoff- und Energieeffizienz dar – eine bedeutende Herausforderung des 21. Jahrhunderts, um Problemen wie Verknappung und Wandel von Rohstoffen zu begegnen. Nicht zuletzt seit der Verleihung des Nobelpreises für G. Ertl im Jahre 2007 führten Arbeiten auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse zu einem besseren Verständnis des Reaktionsablaufs an Metall/Träger-Katalysatoren, die aus einem Aktivmetall in nanopartikulärer Größe sowie einem porösem Trägermaterial zur Fixierung bestehen.^{1,2} Als Modellreaktion diente hierbei die Gasphasenoxidation von Kohlenmonoxid. Obwohl mehrheitlich industrielle Verfahren auf festen Metall/Träger-Katalysatoren gründen, beruhen deren Herstellung und Verwendung in Flüssigphasenreaktionen größtenteils auf Erfahrungswerten. Trotzdem bemühten sich in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl wissenschaftlicher Gruppen um eine Gliederung und Einordnung verschiedener Katalysator-Eigenschaften, die Aktivität bzw. Reaktionsgeschwindigkeit und Produktselektivitäten beeinflussen können. Geht man bei einer Metall/Träger-katalysierten Reaktion davon aus, dass der entscheidende Schritt der Reaktandenumsetzung zum gewünschten Produkt an einem Aktivzentrum definierter Struktur erfolgen solle, dann spielt einerseits die *Konzentration der Aktivzentren* selbst sowie zum anderen die *Konzentration der Reaktanden am Aktivzentrum* zur Gewährleistung hoher Aktivität und Selektivität eine wesentliche Rolle.³

Erster Aspekt, die Synthese von einheitlichen Aktivzentren, stellt in Bezug auf Metall/Träger-Katalysatoren immer noch eine große Herausforderung dar, da diese Materialien aus metallischen Nanopartikeln in verschiedener Form und Größe bestehen und – im Gegensatz zu Metallkatalysatoren in homogener Phase – a priori als undefiniert im Sinne einer *single-site catalysis* („Einzelzentren-Katalyse“) aufzufassen sind. Daher bedarf ein gezieltes Katalysatordesign die genaue Kenntnis der Eigenschaften wie beispielsweise die Textur und das Gefüge von Poren oder der molekulare Aufbau des Aktivzentrums, die mit modernen Charakterisierungsmethoden inzwischen bestimmt und ggf. auch quantifiziert werden kann.

Die geschickte Wahl verschiedener Verfahrensparameter wie u. a. Temperatur oder Druck auch das Design des Reaktors sollte eine ausreichende Reaktand-Konzentration am Aktivzentrum gewährleisten.

Bezüglich heterogen katalysierter Flüssigphasenhydrierungen ist hinlänglich bekannt, dass neben dem umzusetzenden Substrat eine Reihe anderer Faktoren den Fortschritt und Ausgang einer Reaktion beeinflussen können. Bereits in den 1920er Jahren setzten erstmals Adams

und Garvey⁴ Eisen- und Zinksalze als Promotoren in der platinkatalysierten Flüssigphasenhydrierung des α,β -ungesättigten Aldehyds Citral (3,7-Dimethyl-2,6-octadialenal) ein, um eine ausschließliche Hydrierung der Aldehydgruppe zugunsten des ungesättigten Alkohols Geraniol (3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol) zu ermöglichen (Abbildung 1).

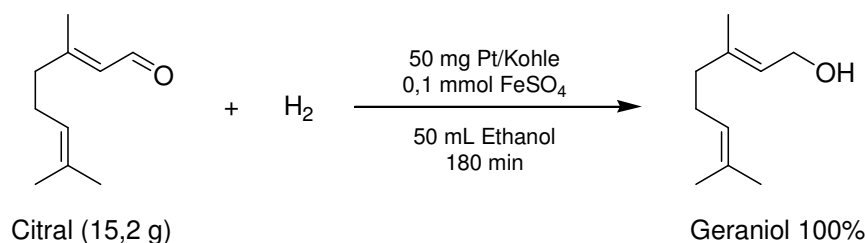


Abbildung 1: Herstellung von Geraniol durch Platin/Kohle-katalysierte Citralhydrierung unter Verwendung von Eisensulfat als Modifikator nach Adams und Garvey.⁴

Als mögliche Nebenreaktion musste die Hydrierung der konjugierten C=C-Gruppe verhindert werden, welche aus thermodynamischer Sicht bevorzugt gegenüber der Reduktion der C=O-Gruppe abläuft.

Seit einiger Zeit erfährt die Anwendung ionischer Flüssigkeiten, die als Salzschnmelzen mit Schmelzpunkten unter 373 K aufzufassen sind, wachsende Beliebtheit in vielen Anwendungen, u. a. auch in der Katalyse.⁵ Als besonderes Merkmal sei ihr vernachlässigbarer Dampfdruck zu nennen. Sie eignen sich auch als Promotoren in der selektiven Flüssigphasenhydrierung von Cyclooctadien, um eine erhöhte Zwischenproduktausbeute an Cycloocten zu erhalten. Hierbei wurde die ionische Flüssigkeit als dünner Film in das Porengefüge des festen Nickel/Träger-Katalysators aufgebracht, was eine Reaktion im Suspensionsverfahren gestattet und als SCILL-Konzept (*Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*) Eingang in die Literatur gefunden hat.⁶⁻⁸ Hinsichtlich der Flüssigphasenhydrierung von Citral an Metall/Träger-Katalysatoren ist ein solcher selektivitätsfördernder Effekt bislang für ionische Flüssigkeiten bekannt, die als Lösungsmittel dienen.^{9,10}

In dieser Dissertation wird daher der Fragestellung nachgegangen, inwieweit ionische Flüssigkeiten auch als Zugabe in geringen Mengen – auf ähnliche Weise, wie es Adams et al. bereits für Eisen- und Zinkionen auf eindrucksvolle Weise vorstellten⁴ – einen Einfluss auf die intramolekulare Selektivität von Metall/Träger-Katalysatoren in der Flüssigphasenhydrierung des α,β -ungesättigten Aldehyds Citral ausüben können. Zudem ist es von weiterem Interesse, ob ein möglicher Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf die Selektivität sich durch verschiedene Ansätze der Katalysatorcharakterisierung in qualitativer und quantitativer Hinsicht beschreiben lässt.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Selektive Flüssigphasenhydrierung von Citral

2.1.1 Reaktionsnetzwerk

Als α,β -ungesättigter Aldehyd nimmt Citral unter industriellen Gesichtspunkten mittlerweile eine Schlüsselstellung in der Produktion von Duft- und Aromastoffen sowie Vitaminen mit einer Jahreskapazität von 40.000 t ein.¹¹ Ausgehend von Citral können dabei durch Hydrierung in der Flüssigphase Produkte erhalten werden, die wie Citral selbst als Duft- und Aromastoffe Anwendung finden.¹² Darüber hinaus wird Citral auch als Vorstufe zur Herstellung von Pseudojonon verwendet, um daraus Vitamin A produzieren zu können.¹²

Aufgrund der molekularen Struktur eignet sich Citral, das gewöhnlich als Gemisch der beiden Konstitutionsisomere Geranial und Neral vorliegt,¹² zum Studium von Parallel- und Folgehydrierung, da es drei Doppelbindungen in unterschiedlicher Funktionalität beinhaltet. Ein resultierendes Netzwerk der potentiell auftretenden Produkte, das auch Isomerisierungen mit einschließt, ist in Abbildung 2 gezeigt.

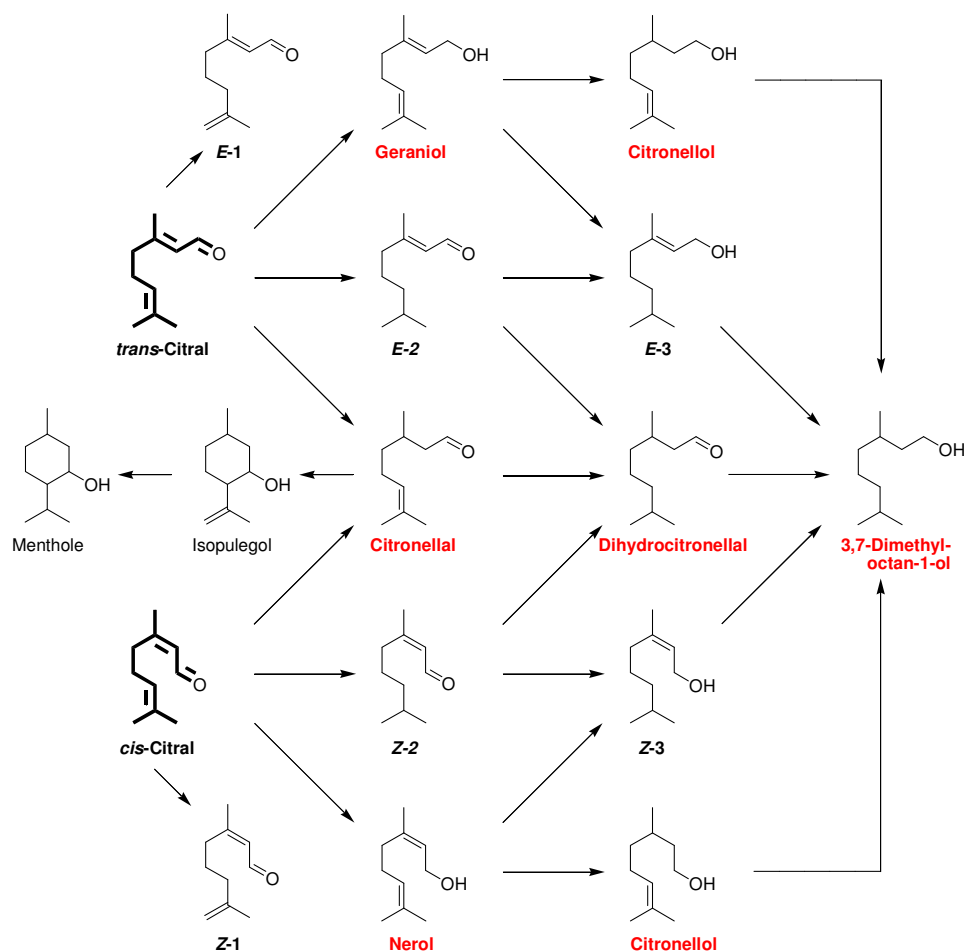


Abbildung 2: Reaktionsnetzwerk der Citralhydrierung, *E*- bzw. *Z*-3,7-Dimethyl-2,7-octadienal (*E*-1 bzw. *Z*-1, *Isocitra*), *E*- bzw. *Z*-3,7-Dimethyl-2-octenal (*E*-2 bzw. *Z*-2), *E*- bzw. *Z*-3,7-Dimethyl-2-octen-1-ol (*E*-3 bzw. *Z*-3).

Als relevante Produkte im Hinblick auf diese Arbeit ist der partial ungesättigte Aldehyd Citronellal (3,7-Dimethyl-6-octenal), die ungesättigten Alkohole Geraniol und Nerol sowie der gesättigte Aldehyd Dihydrocitronellal (3,7-Dimethyloctanal) zu nennen.*

2.1.2 Akademische Arbeiten

In einer Vielzahl an Arbeiten ist bereits über die Flüssig- oder Gasphasenhydrierung α,β -ungesättigter Aldehyde an geträgerten Metallkatalysatoren berichtet worden, welche in Übersichtsartikeln bzw. Buchbeiträgen durch Claus,^{13,14} Gallezot et al.¹⁵ bzw. Murzin¹⁶ zusammengefasst wurden. Bedingt durch den relativ hohen Siedepunkt (227–229°C)¹⁷ und den niedrigen Dampfdruck des Citrals (< 1 hPa bei 50°C)¹⁷ im Vergleich zu kürzerkettigen, α,β -ungesättigten Aldehyde wie beispielsweise Crotonaldehyd oder Acrolein findet dessen heterogen katalysierte Hydrierung gewöhnlich in der Flüssigphase statt, wobei der Wasserstoff unter atmosphärischem oder erhöhtem Druck zugeführt wird.

Als Aktivmetalle zur Citralhydrierung eignen sich besonders Elemente der Platin- bzw. Eisen-Gruppe (Gruppen 8 bis 10 bzw. VIII. Nebengruppe), deren auftretende Selektivitätsmuster durch Vannice et al. vergleichend diskutiert wurden.¹⁸

Mit Ausnahme des eingesetzten Fe/SiO₂-Katalysators, der jegliche katalytische Aktivität vermissen ließ, wiesen die restlichen Metalle bei einem 5-prozentigen Citralumsatz einerseits eine bevorzugte Bildung der ungesättigten Alkohole wie im Falle von geträgertem Osmium, Cobalt oder Ruthenium auf, während an geträgertem Nickel, Rhodium, Iridium, Platin oder Palladium Citronellal als Hauptprodukt vorlag.¹⁸ Zudem ließen sich die Anfangsaktivitäten der einzelnen Metalle – ausgedrückt als turn-over frequency – in Abhängigkeit ihres spezifischen %d-Charakters^{†,19,20} als einen vulkanartigen Kurvenverlauf in Zusammenhang bringen, an deren Spitze als aktivstes Metall Palladium vertreten ist (Abbildung 3).¹⁸

Die außergewöhnlich hohe katalytische Aktivität des Palladiums in Bezug auf die Citralhydrierung, welche geringfügig über Raumtemperatur bereits durchgeführt werden kann, ist dabei in Einklang mit Untersuchungen von Aramendia et al..²¹ Einen selektivitätserhöhenden Einfluss im Hinblick auf die Citronellalselektivität mit Werten bis zu 95% bei nahezu quantitativem Citralumsatz kann durch beträchtliche Zugabe verdünnter Kali- oder Natronlauge erzielt werden, deren Einsatzvolumina die Hälfte des organischen Volumens entsprach und demzufolge durch die Autoren als Mehrphasenhydrierung gedeutet wurde.²²

* Obwohl Citronellol (3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol) ebenfalls als *ungesättigter Alkohol* zu bezeichnen ist, wird im Sinne dieser Arbeit unter dem Begriff *ungesättigte Alkohole* lediglich ein Isomerenmischung bestehend aus Geraniol und Nerol verstanden.

† Der Begriff %d-Charakter wird als Beitrag von d-Elektronen eines Elements zur Bildung der *spd*-Hybridorbitale verstanden und geht auf Arbeiten Paulings^{19,20} zur Valenzbindungstheorie von Metallen oder intermetallischen Verbindungen zurück.

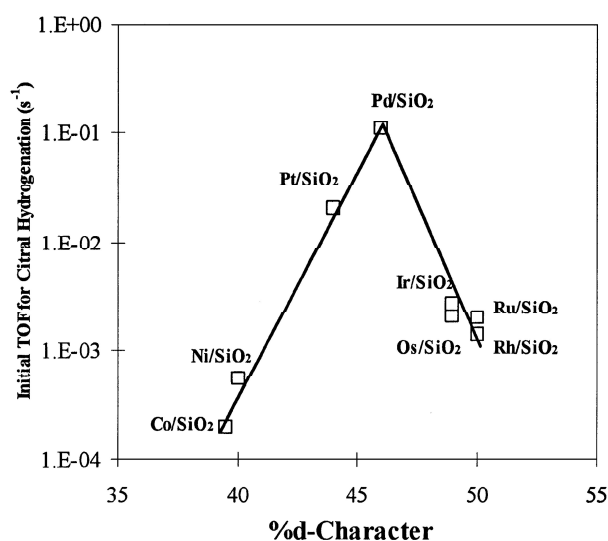


Abbildung 3: Abhängigkeit der initialen TOF vom %d-Charakters des verwendeten Aktivmetalls für die Metall/SiO₂-katalysierte Citralhydrierung bei 300 K, 103 kPa H₂ und 0,06 mol L⁻¹ in *n*-Hexan.¹⁸

Über die Pd/Al₂O₃-katalysierte Citralhydrierung in Anwesenheit überkritischem Kohlendioxids wurde von Baiker et al. berichtet, wobei die Gesamtselektivität zu Citronellal,^{*} Dihydrocitronellal und 3,7-Dimethyl-2-octenal bei hohem Citralumsatz 95% betrug und abhängig vom Phasenverhalten des Kohlendioxids war.²³ Erkenntnisse zur Deaktivierung eines Palladium/Träger-Katalysators während der Citralhydrierung konnten durch ATR-IR-Spektroskopie erlangt werden, wie eindrucksvoll von Baiker et al. gezeigt wurde.²⁴ Bevorzugt Citral und 3,7-Dimethyl-2-octenal, bei denen das konjugierte C=C-C=O-System bestehen bleibt, neigen an der Palladiumoberfläche zur Zersetzung, um C_xH_y-Fragmente sowie Kohlenmonoxid zu bilden. Zudem nehmen die Autoren, ausgehend von ihren ausführlich durchgeführten Studien, an, dass neben einer Zersetzung auch Di- bzw. Oligomerisierungen von Citral oder dessen Produkte zu einer Blockierung der Aktivzentren führt und aktivitätsmindernd wirkt.²⁴

Neben Singh und Vannice¹⁸ konnten weitere Arbeitsgruppen die Bildung von Geraniol und Nerol in Anwesenheit rutheniumhaltiger Träger-Katalysatoren in der Citralhydrierung belegen,^{25–30} wobei in Abhängigkeit des Trägermaterials und der Versuchsdurchführung in veränderlichen Selektivitäten Geraniol und Nerol neben Citronellal gewonnen wurden. Durch eine Dotierung des Rutheniums mit Zweitmetallen wie beispielsweise Zinn, Germanium oder Blei können Ausbeuten von mindestens 95% an ungesättigten Alkoholen erhalten werden mit Citronellol als Nebenprodukt.³¹ Darüber hinaus führt eine Zinndotierung im Falle von geträgerten Rhodiumkatalysatoren, das monometallisch bevorzugt die konjugierte C=C-

^{*} Reaktionsbedingungen und Katalysatoreigenschaften siehe Tabelle 1 (S. 15).

Gruppe des Citrals hydriert, zur völligen Selektivitätsumkehr zugunsten der ungesättigten Alkohole, wie mehrere Gruppen zeigen konnten.^{31–33}

2.1.3 Industrielle Gesichtspunkte

Technisch wird Citral in mehreren Prozess-Schritten ausgehend von Isobuten und Formaldehyd über die Vorstufen Isoprenal und Prenol erhalten, letztere lagern nach Bildung eines Vol-lacetals im finalen Schritt zu Citral um; Details hierzu lassen sich z. B. in^{34,35} finden.

Gegenüber der ursprünglichen Gewinnung von terpenoiden Duftstoffen durch Extraktion aus Naturstoffen erfordert ihr weltweiter Bedarf heutzutage hauptsächlich eine synthetische Herstellung durch heterogen katalysierte Hydrierung von Citral, wie Patentbeispiele bezüglich Citronellal^{36,37} und Geraniol/Nerol^{38,39} zeigen.

Einhergehend mit eben erwähnten akademischen Arbeiten, bei denen sich Palladium als selektives Aktivmetall für die Bildung von Citronellal herausstellte, wird auch im technischen Maßstab auf Palladium/Kohle-Katalysatoren zurückgegriffen.^{36,37} Um hohe Katalysatorleistungen von $22,4^{36}$ bzw. $140^{37} \text{ kg}_{\text{Citral}} \cdot (\text{kg}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h})^{-1}$ zu gewährleisten, wird die Hydrierung in einer kontinuierlich betriebenen Blasensäule durchgeführt, die mit Packungen – bekannt aus thermischen Trennverfahren – versehen ist.⁴⁰ Im kontinuierlichen Wasserstoff-strom wird dabei das flüssige Gemisch, bestehend aus dem Reaktanden Citral sowie den Additiven Methanol und Trimethylamin, bei quantitativem Citralumsatz zu Citronellal mit einer Selektivität von 94% hydriert; als nennenswertes Nebenprodukt liegt Citronellol vor.³⁶

Ausgehend von der gegenwärtigen Patentlage werden neuerdings Pt/ZnO-Katalysatoren für die Herstellung von Geraniol und Nerol aus Citral eingesetzt,³⁹ deren Vorteil gegenüber älteren Verfahren auf Basis von eisendotierten Ru/C-Katalysatoren³⁸ in der Verwendung von reinem Citral ohne Zusatz von Methanol und Trimethylamin besteht. Während im diskontinuierlichen Rührkessel und in einer kontinuierlichen Laborapparatur Ausbeuten an ungesättigten Alkoholen 88 bzw. 84% betrugen, wurde in einer Kreislaufapparatur bei quantitativem Citralumsatz unter Anwesenheit von Pt/ZnO eine Selektivität zu Geraniol und Nerol >97% erzielt.³⁹

2.2 Ionische Flüssigkeiten

2.2.1 Einführung

Unter der heute allgemein anerkannten Definition werden Salze mit einem Schmelzpunkt unterhalb 373 K als *ionische Flüssigkeiten* bezeichnet, um sie von anorganischen Salzschmelzen, welche üblicherweise erst bei höheren Temperaturen flüssig sind, zu unterscheiden.⁵ Ionische Flüssigkeiten sind vollständig ionisch und besitzen in Abhängigkeit der Ionenstruktur

variable physiko-chemische Eigenschaften, die sie aufgrunddessen für eine Vielzahl von Anwendungen, wozu auch die Katalyse zu zählen ist,^{41–47} interessant erscheinen lassen. Gegenüber konventionellen organischen Lösungsmitteln besitzen ionische Flüssigkeiten im Allgemeinen als besonderes Merkmal einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck.

Noch bevor Walden im Jahre 1914 den flüssigen Aggregatzustand des Ethylammoniumnitrats beschrieb,⁴⁸ wurde erstmals Mitte des 19. Jahrhunderts eine separate flüssige Phase, das sogenannte Rotöl, bei elektrophilen aromatischen Substitutionen beobachtet, dessen ionischer Charakter durch spätere NMR-Untersuchungen nachgewiesen wurde.⁵

Ursprünglich als Ersatz für LiCl/KCl-Elektrolyte in Batterien gedacht, wurden Chloroaluminatschmelzen, die primär Dialkylimidazoliumkationen als Gegenion aufwiesen, durch Wilkes et al. seit den 1960er Jahren systematisch untersucht.⁵ Damals war bereits bekannt, dass diese ionischen Flüssigkeiten sich sehr gut als Lösungsmittel bzw. Katalysator in Friedel-Crafts-Reaktionen eignen. Weiterführende Untersuchungen zielten auf die Substitution des Aniontyps ab, um die hohe Reaktivität der Chloroaluminatschmelzen gegenüber Wasser zu vermeiden.⁵ Eine repräsentative Übersicht von Ionen, aus denen sich ionische Flüssigkeiten zusammensetzen können, ist in Abbildung 4 gezeigt.

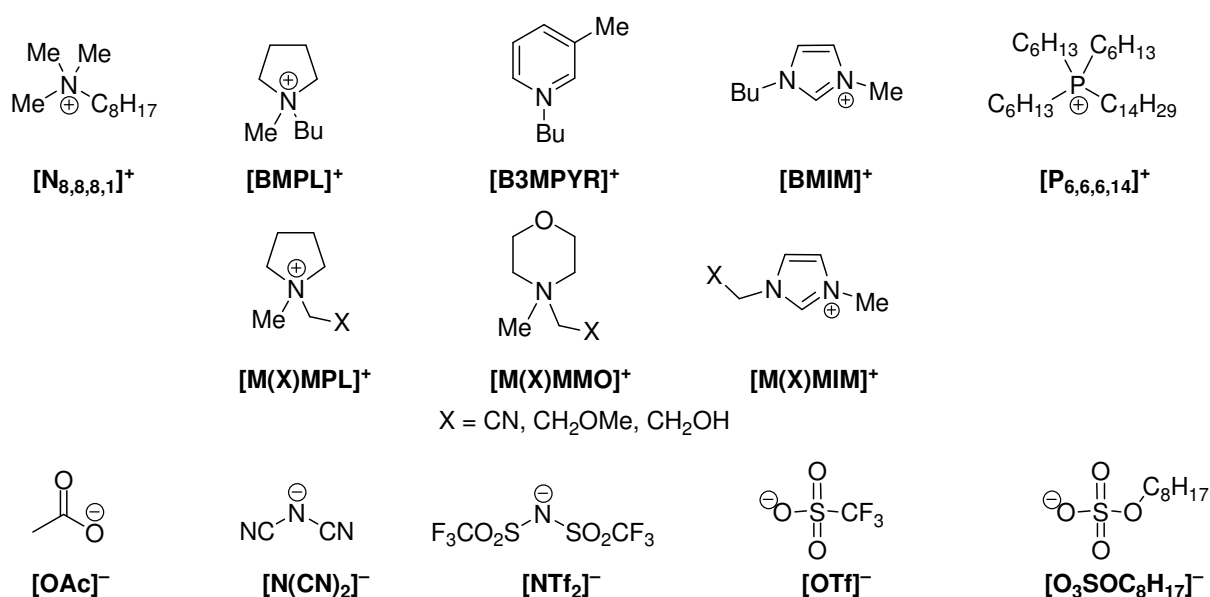


Abbildung 4: Überblick der verschiedenen Ionentypen zur Bildung ionischer Flüssigkeiten; obere Reihe v. l. n. r. mit Alkylketten substituierte Ammonium-, Pyrrolidinium-, Pyridinium-, Imidazolium- und Phosphoniumkationen; mittlere Reihe v. l. n. r. mit Nitril-, Methoxy- oder Hydroxygruppen funktionalisierte Pyrrolidinium-, Morpholinium- und Imidazoliumkationen; untere Reihe v. l. n. r. Acetat-, Dicyanamid-, Bistriflylimid-, Triflat- und Octylsulfatanion.

Seit dem Jahr 2000 gewinnt diese Substanzklasse an Popularität in allen Disziplinen der Chemie, das sich auch in der zunehmenden Anzahl an Publikationen widerspiegelt. Neben

einzelnen Monographien^{5,49–51} über ionische Flüssigkeiten sei an dieser Stelle auf mehrere Übersichtsartikel verwiesen, die abseits vom Kontext dieser Arbeit Einblicke in andere relevante Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten wie beispielsweise zur Kohlendioxid-Speicherung,⁵² in Wechselwirkung mit Cellulose,⁵³ als Schmiermittel,⁵⁴ zur Stofftrennung⁵⁵ oder in der Biokatalyse⁵⁶ gewähren. Im Hinblick auf die Veredelung von Biomasse hin zur Entwicklung einer alternativen Wertschöpfungskette (sogen. *ChemisTree*⁵⁷) gegenüber fossilen Rohstoffen steht auch die Anwendung ionischer Flüssigkeiten aktuell in der Diskussion, im Besonderen sei die Kombination mit überkritischen Medien wie beispielsweise Kohlendioxid genannt. Besonders die Fähigkeit einzelner ionischen Flüssigkeiten wie beispielsweise [BMIM]Cl, Cellulose zu lösen,^{58,59} könnte hinsichtlich einer *Green Chemistry* neue Wege eröffnen. Hierzu sind bereits erste Ansätze zur Depolymerisation von Cellulose an festen Säurekatalysatoren bekannt,^{60,61} jedoch sind die Umsätze aktuell noch relativ mäßig.

Sowohl im Labor- als auch im technischen Maßstab wird eine Vielzahl ionischer Flüssigkeiten vorwiegend über einen zweistufigen Prozess synthetisiert, der als ersten Schritt eine Quarternisierung des Kations beinhaltet und auf den ggf. noch ein Anionenaustausch folgt. Beide Stufen sollten in nahezu quantitativen Ausbeuten erfolgen, da eine Reinigung des Rohprodukts durch thermische Trennverfahren wie Destillation oder Kristallisation sich aufgrund ihrer Eigenschaften in vielen Fällen als unrentabel erweist. Heutzutage sind eine Reihe ionischer Flüssigkeiten teilweise in Reinheiten größer 99% kommerziell verfügbar, wobei die einzelnen Preisniveaus sich in den letzten Jahren aufgrund des zunehmenden Bedarfs in Labor und Technik kontinuierlich abnehmen.

Bei der industriellen Synthese von Alkoxyphenylphosphanen führte die Implementierung ionischer Flüssigkeiten kürzlich zur Entwicklung eines neuen Verfahrens, das – bekannt als *Basil*-Prozess – durch die BASF betrieben wird und patentiert wurde.⁶² Der dabei als Koppelprodukt auftretende Chlorwasserstoff wurde ursprünglich durch Basenzugabe als fester Niederschlag abgefangen und führte zu einem erheblichen Aufwand bei der nachfolgenden Filtration. Durch Substitution der Base konnte im Basil-Prozess die Salzfracht als weitere flüssige, mit dem Wunschprodukt unlösliche, Phase abgetrennt werden, was nun eine kontinuierliche Auslegung in einem Düsenreaktor ermöglicht.

2.2.2 Dicyanamidbasierte ionische Flüssigkeiten

Allgemein können ionische Flüssigkeiten im Vergleich zu konventionellen organischen Lösungsmitteln oder Wasser als viskoser und dichter betrachtet werden, das zum Teil Auswirkungen auf verfahrenstechnische Grundoperationen wie beispielsweise Wärmeübergang oder Gasabsorption bei Verwendung dieser Substanzklasse haben kann. Ionische Flüssigkeiten mit ausgesprochen niedriger dynamischer Viskosität bzw. Dichte können u. a. auf Verwendung

von Dicyanamidanionen beruhen, wie MacFarlane et al. erstmalig vorstellte.⁶³ Hervorgerufen durch den basischen Charakter des Anions können darüber hinaus dicyanamidbasierte ionische Flüssigkeiten, als Lösungsmittel vorliegend, die Acetylierung von Kohlenhydraten katalysieren,⁶⁴ die sich strukturell aus Dialkylimidazolium-, Tetraalkylammonium- oder Dialkylpyrrolidinium-Kationen zusammensetzten (Abbildung 4).

MacFarlane et al. gaben einen Überblick über die Acidität und Basizität verschiedener Anionen, die ionische Flüssigkeiten bilden können.⁶⁵ Während $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{PF}_6]^-$ eher als neutral anzusehen sind, lassen sich sowohl Dicyanamid $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ als auch Lactat oder Acetat als basisches Anion zuordnen.

2.2.3 Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten

Eine Reihe von Kationen, aus denen ionische Flüssigkeiten hervorgehen, bestehen aus mehreren Alkylketten, die mit funktionellen Gruppen (z. B. Nitril-, Hydroxy- oder Alkoxy-Gruppen) substituiert werden können. Resultierend daraus werden funktionalisierte ionische Flüssigkeiten erhalten,⁶⁶ die hinsichtlich einiger Eigenschaften sich deutlich gegenüber ihren unfunktionalisierten Vertretern unterscheiden und beispielsweise zur Nanopartikelstabilisierung wie im Falle der Einführung von Thiolgruppen an die Alkylseitenkette fungieren können.⁶⁷ Des Weiteren erwiesen sich ionische Flüssigkeiten mit endständigen Nitrilgruppen in einer Arbeit zu palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen als hervorragender Komplexstabilisator.⁶⁸

2.3 Hydrierung in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten

Im Zuge des zunehmenden Interesses sind mittlerweile reihenweise Beispiele für katalysierte Hydrierungen bekannt, in denen ionische Flüssigkeiten eine Rolle spielen. Im trivialen Falle bei Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel können die einzelnen Studien entweder in homogen katalytische, bei denen meist ein Übergangsmetallkomplex als Katalysator wirkt, oder in heterogen katalytische, üblicherweise Metall/Träger-katalysiert, Verfahren eingeordnet werden, wobei – wie später zu sehen ist – durchaus Überschneidungen festzustellen sind. Im folgenden Abschnitt wird sich auf Hydrierungen in Gegenwart fester Katalysatoren beschränkt, bei denen sich in der Regel die Katalysator- und Produktphase durch Filtration trennen lassen. Über eine Reihe homogen katalytischer Anwendungen unter Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten geben Monographien und Übersichtsartikel einen repräsentativen Überblick.^{5,41–45}

2.3.1 Verwendung als Lösungsmittel in der Citralhydrierung

Erste Untersuchungen bezüglich der Citralhydrierung wurden von Hardacre et al. durchgeführt, die ionische Flüssigkeiten als Alternative zu organischen Lösungsmitteln verwendeten.^{9,69} Es kam dabei als Katalysator Palladium auf Kohle zum Einsatz, der neben Citronellal auch Dihydrocitronellal lieferte. Allgemein konnten lediglich niedrigere Citral-Umsätze in ionischen Flüssigkeiten, die auf $[\text{NTf}_2]^-$ oder $[\text{PF}_6]^-$ basierten, im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan oder Toluol erzielt werden, trotzdem war im Falle ionischer Flüssigkeiten unter erhöhter Temperatur eine direkte Darstellung von Citronellal möglich.⁹ Die beobachtete niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit in ionischen Flüssigkeiten kann mit der geringeren Löslichkeit von Wasserstoff im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln zusammenhängen, die Brennecke et al.⁷⁰ und Dyson et al.⁷¹ unabhängig voneinander auf unterschiedliche Weise bestimmen konnten.

Als experimentelle Bestätigung zu eben erwähnten Befund erwiesen sich die Arbeiten von Claus et al.,^{32,33} wobei die Umsatzabnahme von Citral in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten auch an anderen Edelmetall/Träger-Katalysatoren wie beispielsweise Ru/ Al_2O_3 , Ni/ Al_2O_3 oder Rh/ Al_2O_3 festgestellt wurde.³⁵ Allerdings bleibt das Selektivitätsmuster der einzelnen Katalysatoren im Rahmen des experimentellen Fehlers nahezu unberührt, wenn das verwendete Lösungsmittel *n*-Hexan durch $[\text{PF}_6]^-$ oder $[\text{NTf}_2]^-$ basierte ionische Flüssigkeiten ersetzt wurde.

Kürzlich konnte M. Steffan in seiner Dissertation zeigen, dass der Einsatz von $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ zu einem außergewöhnlichen Verhalten in der Citralhydrierung führt, die bei Verwendung anderer ionischer Flüssigkeiten nicht beobachtet wurde.¹⁰ So konnte an einem Pd/C-Katalysator selbst bei hohem Umsatz eine nahezu vollständige Selektivität zu Citronellal beobachtet werden, zudem reagierte sogar Citral beschleunigter im Vergleich zum Referenzexperiment in *n*-Hexan ab.

2.3.2 Supported ionic liquid phase (SILP) Katalyse

Aufgrund des aktuell immer noch höheren Preisniveaus ionischer Flüssigkeiten im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln bleibt eine Anwendung als Lösungsmittel für homogene Katalysatorkomplexe nahezu auf dem Labormaßstab beschränkt. Allerdings gibt es Bestrebungen, ionische Flüssigkeiten als zweite, mit dem eigentlichen Lösungsmittel nicht mischbare Phase zu bilden. Hierbei wird auf bekannte Beispiele zur wässrigen Mehrphasenkatalyse zurückgegriffen, die u. a. bezüglich der Propen-Hydroformylierung auch erfolgreich als Ruhrchemie-Rhone-Poulenc-Verfahren bereits 1984 in den industriellen Maßstab umgesetzt wurde.⁷²

Verschiedene Arbeitsgruppen konnten hierbei über die erfolgreiche Hydroformylierung oder Hydrierung verschiedener ungesättigter Verbindungen an heterogenisierten Übergangsmetallkomplexen in ionischen Flüssigkeiten berichten;⁴¹ beispielhaft sei der in [BMIM][SbF₆] immobilisierte Osborne-Katalysator für die 1-Pentenhydrierung genannt.⁷³ Anstelle des Wassers zur Immobilisierung des homogenen Katalysators können ionische Flüssigkeiten vorteilhaft sein, da ein breiter Löslichkeitsbereich verschiedener Substrate durch geschickte Ionenkombination erzielbar ist.

Inspiziert von Arbeiten zur *Supported-Aqueous-Phase-Katalyse*, bei dem die Katalysatorkomponente gelöst in einem dünnen Wasserfilm auf ein poröses Trägermaterial aufgebracht wurde,⁷⁴ wurde das Gebiet der *Supported-Ionic-Liquid-phase-Katalyse* (SILP-Katalyse) maßgeblich durch die Gruppen um Wasserscheid bzw. Fehrmann vorangetrieben, wobei die Hydroformylierung von kurzkettigen Olefinen wie u. a. 1-Buten an erwähnten Katalysatoren Gegenstand ihrer Untersuchungen waren.^{75–77} Kürzlich wurde auf diesem Gebiet eine Zusammenfassung veröffentlicht.⁷⁸ Kinetische Arbeiten in einem gradientfreien Kreislaufreaktor (Berty-Reaktor) zur SILP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Buten sind seit kurzem bekannt, deren Resultate sich mit Daten aus Festbettreaktoren in Übereinstimmung bringen lassen.⁷⁹ Erste Ergebnisse zur Gasphasen-Hydrierung einfacher Alkene wie z. B. 1-Hexen an SILP-Katalysatoren lieferten bereits im Jahre 2002 Mehnert et al.,⁸⁰ wobei der katalytische Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{Norbornadien})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ mit der ionischen Flüssigkeit [BMIM][PF₆] auf Kieselgel immobilisiert wurde (Abbildung 5). Dessen Arbeiten zur Hydrierung und Hydroformylierung⁸¹ an SILP-Katalysatoren sowie weitere Reaktionen an SILP-Katalysatoren wurden bereits zusammengefasst.⁸²

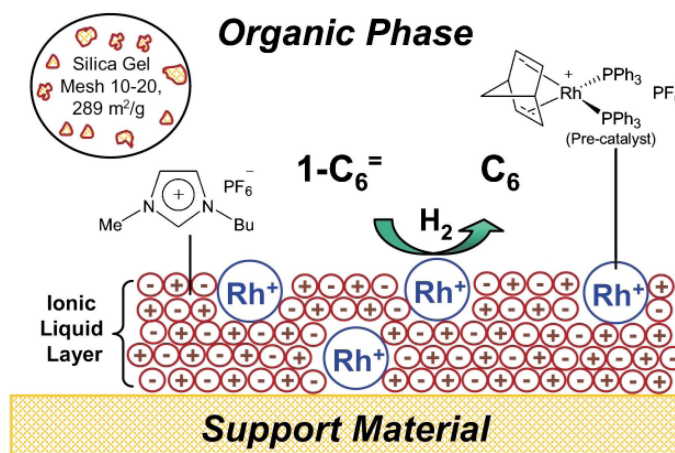


Abbildung 5: Gasphasenhydrierung von 1-Hexen an einem rhodiumhaltigen SILP-Katalysator.⁸⁰

Bemerkenswert war vor allem, dass im Vergleich zum Experiment als Zweiphasenkatalysator der entsprechende SILP-Katalysator in der 1-Hexen-Hydrierung eine höhere Aktivität aufzeigte.

Mittlerweile wurde die SILP-Katalyse auch in Carbonylierungen,⁸³ Desulfurierungen⁸⁴ sowie Friedel-Crafts-Reaktionen^{85,86} entweder mit gasförmigen oder flüssigen Reaktanden erfolgreich eingesetzt. In Kombination mit überkritischem Kohlendioxid führen SILP-Katalysatoren in der kontinuierlichen Hydrierung von Dimethylitaconat zu hohen Enantioselektivitäten bei respektablen Standzeiten von 60 h.⁸⁷ Dieses Substrat war auch Gegenstand von Untersuchungen an chiralen ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Prolin, das von Leitner et al. vorgestellt wurde.⁸⁸ Ferner konnten Hydrierungen,⁸⁹ Hydrovinylierungen,⁹⁰ Friedel-Crafts-Acylierungen,⁹¹ ringschließende Metathesen⁹² erfolgreich in Gemischen aus überkritischem Kohlendioxid und ionischen Flüssigkeiten – teilweise unter Zugabe entsprechender Katalysatoren – realisiert werden, was auch in der Biokatalyse⁹³ und enantioselektiven Katalyse⁹⁴ gelungen ist.

2.3.3 Beschichtung von Metall/Träger-Katalysatoren mit ionischer Flüssigkeit (SCILL)

Eine Abwandlung der erwähnten SILP-Katalysatoren stellen Metall/Träger-Katalysatoren dar, die mit einer ionischen Flüssigkeit auf ähnliche Weise – allerdings ohne Verwendung eines Metallkomplexes – beschichtet bzw. modifiziert werden. Erste Untersuchungen bezüglich des Einsatzes solcher Katalysatoren in Flüssigphasenhydrierungen veröffentlichte die Gruppe um Han,⁹⁵ die Cyclohexen an molsiebgeträgerten sowie mit ionischer Flüssigkeit modifiziertem Palladium zu Cyclohexan erfolgreich umsetzten. Ferner konnten sie zeigen, dass auch ligandstabilisierte Palladium-Nanopartikel in ionischer Flüssigkeit ebenfalls die genannte Reaktion katalysieren können, womit eine flüssige anstatt fester Katalysatorimmobilisierung gelang.⁹⁶

Daneben konnte in erster eigener Studie³⁵ die katalytische Aktivität mit ionischer Flüssigkeit stabilisierter Palladium-Nanopartikel in der Citralhydrierung nachgewiesen werden, deren Präparation sich im Wesentlichen auf bekannte Methoden nach Dupont et al.⁹⁷ sowie Hardacre et al.⁹⁸ stützten. Bezüglich der Darstellung von Ruthenium-Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten und deren Einsatz in der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan kann auf bekannte Arbeiten verwiesen werden.^{99–101}

Im Gegensatz zu Han et al.,⁹⁵ bei denen aufgrund des verwendeten Substrats Cyclohexen lediglich die Katalysatoraktivität ausgedrückt als *turn-over number* (TON) als Kriterium betrachtet wurde, zeigte die Gruppe um Jess^{6,7,8} in Arbeiten zur nickelkatalysierten,

diskontinuierlichen Flüssigphasenhydrierung von Cyclooctadien* auch eine Beeinflussung der Selektivitätseigenschaften des Katalysators auf, falls eine Modifikation mit ionischer Flüssigkeit durchgeführt wurde. So übte die verwendete ionische Flüssigkeit [BMIM][OSO₃C₈H₁₇] einen selektivitätserhöhenden Effekt auf das Zwischenprodukt Cycloocten – verbunden mit einer Abnahme der Bildung des Folgeprodukts Cyclooctan – aus, dessen maximale Ausbeute von 40 auf 70% erhöht wurde. Stickstoffadsorption und Quecksilberporosimetrie des mit ionischer Flüssigkeit modifizierten sowie des unbehandelten Nickel/Träger-Katalysators führten zu der Annahme, dass sich die ionische Flüssigkeit in den Poren abscheidet und einen verringerten Porenfüllgrad zur Folge hat. Daher gehen die Autoren von einer Beschichtung des Katalysators mit ionischer Flüssigkeit aus und bezeichneten diese Katalysatorklasse als *Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*, kurz SCILL (Abbildung 6), deren Präparation mittels verdampfender Imprägnierung des Stammkatalysators mit einem IL/Dichlormethangemischs neben anderem als Patent inzwischen offengelegt wurde.¹⁰²

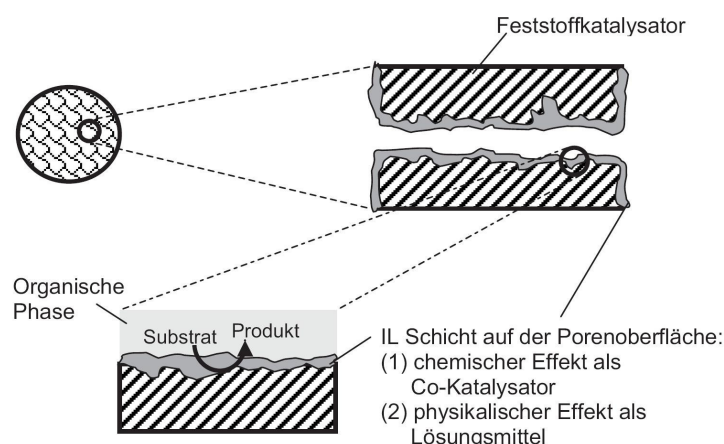


Abbildung 6: Konzept Solid Catalyst Ionic Liquid Layer (SCILL).⁶

Als Interpretation des selektivitätserhöhenden Effekts schlagen Jess et al. zwei Aspekte vor, die durch die ionische Flüssigkeit ausgelöst werden. Zum einen kann die erhöhte Selektivität zugunsten Cyclooctens durch ein gegenüber Cyclooctadien verändertes Verteilungsgleichgewicht zwischen ionischer Flüssigkeit und *n*-Dodecan, das als Lösungsmittel verwendet wurde, erklärt werden und als „physikalischer Lösungsmittелеffekt“ bezeichnet wird. Desweiteren wird eine Rolle der ionischen Flüssigkeit als Co-Katalysator vermutet, da die ionische Flüssigkeit eine Art Sperrschicht um den Katalysator verursacht und dadurch u. a. die (Re)Adsorption des Cyclooctens beeinflussen kann.^{6,7}

* Bei der Hydrierung von Cyclooctadien kann von einer Folgereaktion ausgegangen werden, wobei das im ersten Schritt gebildete Cycloocten zu Cyclooctan weiterreagiert.

In weiterführenden Studien untersuchte U. Kernchen mehrere ungesättigte Substrate (Abbildung 7) in der SCILL-Katalyse, wobei im Falle der Hydrierung von Zimtaldehyd eine geringfügige Selektivitätszunahme am gesättigten Aldehyd Phenylpropanal von 80 auf 85% bei einem Umsatz von 50% durch Beschichtung des Nickelkatalysators mit [BMIM]-[OSO₃C₈H₁₇] festgestellt wurde.⁸

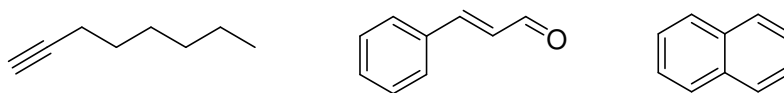


Abbildung 7: Bereits mit dem SCILL-Konzept untersuchte Substrate (1-Octin, Zimtaldehyd, Naphthalin).⁸

Aufgrund des polaren Charakters der verwendeten ionischen Flüssigkeit werden Reaktand und Produkte weitaus besser darin gelöst, wie die einzelnen Bestimmungen des Verteilungsgleichgewichts zeigen konnten. Es führt daher im Vergleich zu Cyclooctadien lediglich zu einem moderaten Effekt in Bezug auf die Bildung von Phenylpropanal. Bei detaillierter Studie der Reaktionsbedingungen,^{6,7} z. B. Variation der Katalysatormasse bzw. Cyclooctadien-Eingangskonzentration, sind Unterschiede zwischen den Versuchen zum einen mit, zum anderen ohne Beschichtung des geträgerten Nickelkatalysators festzustellen. Es ist daher völlig unklar, ob die erwähnte Selektivitätsverbesserung zumindest teilweise auch auf die veränderten Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist.

Obwohl als SILP-Katalysator von den Autoren bezeichnet, ist eine Arbeit über die SCILL-Palladium-katalysierte Acetylenhydrierung eher in diesem Kontext zu nennen.¹⁰³ Die vorgestellten Katalysatorsysteme zeigten Aktivität, eine Steigerung der Selektivität zugunsten Ethylens – hervorgerufen durch eine ionische Flüssigkeit – blieb jedoch aus.

Ionische Flüssigkeiten können auch während der Präparation eines Palladium/Kohlefaser-Katalysators zugegen sein, das aus Arbeiten von Mikkola und Mitarbeiter über *Supported Ionic Liquid Catalysts* (SILCA) hervorgeht.¹⁰⁴ Im Wesentlichen stützten sich die Studien auf der Citralhydrierung als Modellreaktion, wobei Tetrafluoroborat- oder Hexafluorophosphat-basierte ionische Flüssigkeiten mit variierendem Kation zum Einsatz kamen.^{104–106} Mit Ausnahme bei Anwendung von [BMIM][BF₄] als Katalysatorzusatz, das schließlich Citronellal als Hauptprodukt liefert, wurde in Anwesenheit von [BMIM][PF₆] oder [A336][PF₆]^{*} bereits Dihydrocitronellal in hohen Ausbeuten erhalten. Dieses Ergebnis wurde der zehnfach verminderten Wasserstofflöslichkeit von [BMIM][PF₆] gegenüber [BMIM][BF₄] zugeschrieben,¹⁰⁷ obwohl Untersuchungen verschiedener Gruppen diesbezüglich dazu im Widerspruch stehen.^{70,71} Mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) an den vorgestellten SILCA-Katalysato-

^{*} Hierbei handelt es sich um eine ionische Flüssigkeit basierend auf dem Phasentransferkatalysator Aliquat 336.

ren konnte der Palladium-Reduktionsgrad näher bestimmt werden, der nach Ansicht der Autoren durch erfolgte Citralhydrierung von ursprünglich Pd^{+4} auf Pd^0 abnahm.^{*,104–106} Im Vergleich zur nickelkatalysierten Cyclooctadienhydrierung konnten Mikkola et al. allerdings keine nennenswerte Selektivitätserhöhung in der Citralhydrierung zugunsten des Zwischenprodukts Citronellal nachweisen; sie betrug in einem breiten Umsatzbereich unabhängig von der verwendeten ionischen Flüssigkeit zwischen 40 und 50%.¹⁰⁶ In weiteren Arbeiten zur SILCA-katalysierten Citralhydrierung wurde neben kinetischen Untersuchungen,¹⁰⁸ auch der kontinuierliche Betrieb – bei allerdings niedrigen Betriebszeiten von unter einer Stunde – erprobt.¹⁰⁹ Ferner sei in diesem Zusammenhang auch die rechnergestützte Ermittlung von Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs, Citrals und Dihydrocitronellals durch eine IL-Schicht zu nennen.¹¹⁰ Zudem konnte das beschriebene Konzept erfolgreich auf die Zimtaldehydhydrierung sowie die Mentholsynthese übertragen werden.^{105,111,112}

Zusammenfassend stellt Tabelle 1 bekannte Ergebnisse der Selektivhydrierung von Citral an Palladium/Träger-Katalysatoren im diskontinuierlichen Betrieb hinsichtlich der Wahl von verfahrenstechnischen Parametern sowie der erzielten Citral-Umsätze sowie Citronellal-Selektivitäten gegenüber.

Tabelle 1: Übersicht der Verfahrensbedingungen im Batchreaktor zur palladiumkatalysierten Citralhydrierung sowie Citralumsatz, Selektivität und Ausbeute am Wunschprodukt Citronellal. Ungefähre Werte wurden auf Basis von in der Literatur vorhandenen Daten ermittelt.

Katalysator	Lösungsmittel	m_{Kat} [mg]	$c_{0,\text{Citral}}$ [mol L ⁻¹]	V_{R} [mL]	T [K]	t_{R} [h]	X [%]	S [%]	Y [%]	Lit.
1,58 % Pd/SiO ₂	n-Hexan	n. a.	0,06	200	300	n. a.	17	65	11	¹⁸
Pd/SiO ₂ -AlPO ₄	Dioxan	50	0,5	20	303	n. a.	48	55	26	²¹
10% Pd/C	Dioxan	5	2	2	303	2	100	69	69	⁹
10% Pd/C	[EMIM][NTf ₂]	5	2	2	303	4	100	99	99	⁹
Pd/C	n-Hexan	200	1,1	100	323	6	100	41	41	¹⁰
Pd/C	[BMIM][N(CN) ₂]	200	1,1	100	323	4,5	100	97	97	¹⁰
Pd-SILCA ^{a)}	n-Hexan	n. a.	0,08	250	373	5	≈ 90	56	50	¹⁰⁴
5% Pd/CaCO ₃	Toluol/NaOH	n. a.	0,59	300 ^{b)}	303	1,4	95	94	89	²²
5% Pd/C	MeOH/NMe ₃	55000	≈ 4	6900	343	19	100	93	93	³⁶
5% Pd/Al ₂ O ₃	n-Hexan	50	≈ 2	≈ 7,5	313	0,3	70	20	14	²³
5% Pd/Al ₂ O ₃	scCO ₂	10	≈ 2	≈ 7,5	313	0,3	90	45	41	²³

a) Pd/[BMIM][PF₆]/Kohlefaser; b) 2:1 (v/v) Toluol/(10% Natronlauge (w/v))

An quantitative Citronellal-Ausbeuten, die in Anwesenheit von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel erhalten wurden,^{9,10} reicht mit Abstrichen lediglich das Verfahrenspatent³⁶

* Irrtümlich korrelieren die Autoren die für die Stammkatalysatoren erhaltene Bindungsenergien von etwa 338 eV auf PdO₂, jedoch deuten XPS-Daten an zweiwertigen Palladiumverbindungen mehrheitlich auf den Ursprungsoxidationszustand des Palladiumacetylacetonats von +2 hin.

heran, welches bezüglich der angewendeten Reaktionsvolumina sich deutlich von den restlichen Experimenten im Labormaßstab unterscheidet.

Im Vergleich zu Palladium als Aktivkomponente zeigte die entsprechende SCILL-Präparation eines geträgerten Silberkatalysators keine Verbesserung der Selektivität zugunsten der ungesättigten Alkohole auf, wie Steffan kürzlich zeigen konnte.¹⁰ Bezogen auf weitere Metalle wurde das SCILL-Konzept in der Citralhydrierung bisher nach Kenntnis des Autors noch nicht angewendet.

Während die hier gezeigten Untersuchungen vornehmlich reaktionstechnische Aspekte einer Beschichtung mit ionischer Flüssigkeit in Bezug auf Aktivität und Selektivität betrachteten, versuchten kürzlich Lercher et al., systematisch näheres über die Wechselwirkung zwischen ionischer Flüssigkeit und Aktivmetall zu erfahren, in dem sie an Pt/SiO₂-SCILL-Materialien Röntgenabsorptions-, IR- sowie Festkörper-NMR-Spektroskopie und inelastische Neutronenstreuung durchführten.¹¹³ Hierbei wurde der in der Ethylenhydrierung aktive Pt/SiO₂-Katalysator mit [BDiMIm][F₃CSO₃]^{*} versetzt und in der EXAFS zeigte sich verglichen mit Pt/SiO₂ eine Zunahme der Pt–Pt-Koordinationszahl von 4,4 auf 8,9, das eine Abnahme der Dispersität ($D=0,9$ für Pt/SiO₂, $D=0,6$ für 17%[BDiMIm][F₃CSO₃]-Pt/SiO₂) zur Folge hat. Darüber hinaus ist die ionische Flüssigkeit im Stande, den Platinnanopartikel durch dessen Bedeckung vor Oxidation zu schützen, da Pt–O-Beiträge lediglich für unbehandeltes Pt/SiO₂ festzustellen war. Ausgehend von ihren Daten zur Charakterisierung und unter Berücksichtigung der katalytischen Eigenschaften zur Ethylenhydrierung kamen die Autoren dabei zum Schluss, dass ionische Flüssigkeiten als Einflussgröße bezüglich des katalytisch aktiven Metalls zur Verbesserung hinsichtlich Aktivität und Selektivität in heterogen katalysierten Hydrierungen genutzt werden können.

^{*} 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-trifluoromethansulfonat

3 Aufgabenstellung

In bisherigen Studien wurden ionische Flüssigkeiten in der Metall/Träger-katalysierten Hydrierung des α,β -ungesättigten Aldehyds Citral (3,7-Dimethyl-2,6-octadienal) lediglich als Lösungsmittel in der Volumenphase verwendet. Über 1-Butyl-3-methylimidazolium-dicyanamid [BMIM][N(CN)₂] ist hinsichtlich der palladiumkatalysierten Citralhydrierung bekannt, selbst bei vollständigem Umsatz besonders hohe Selektivitäten zugunsten Citronellals zu generieren. Ferner wurde durch das SCILL-Konzept (*Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*) eine Möglichkeit beschrieben, mit geringen Mengen ionischer Flüssigkeit das Selektivitätsmuster konventioneller Metall/Träger-Katalysatoren in Selektivhydrierungen zu beeinflussen. Gegenstand dieser Arbeit war es daher, den Einfluss ionischer Flüssigkeiten als geringfügiger Zusatz für die Flüssigphasen-Selektivhydrierung von Citral an Metall/Träger-Katalysatoren näher zu studieren, wobei mit dem gewählten Aktivmetall Palladium primär eine Folgehydrierung (konjugierte vs. isolierte C=C-Gruppe) betrachtet wurde. Ausgehend vom Stand der Wissenschaft und Technik, wurde der Versuch unternommen, folgende Fragestellungen in dieser Arbeit zu beantworten:

- Wird [BMIM][N(CN)₂] in geringeren Mengen ähnliche Selektivitätseffekte hervorrufen können, wie es bei der Anwendung als Lösungsmittel in der Volumenphase an Pd/C-Katalysatoren bereits der Fall war?
- Können ionische Flüssigkeiten generell als Katalysatorbeschichtung eine Selektivitätseinflussnahme analog zur SCILL-katalysierten Cyclooctadien-Hydrierung verursachen, obwohl erste Studien an [BF₄]⁻ oder [PF₆]⁻ basierenden ionische Flüssigkeiten durch Mikkola et al.¹⁰⁴ keinen nennenswerten Einfluss in der Citralhydrierung zeigten?
- Auf welche Weise können die ausgewählten ionischen Flüssigkeiten eine Wechselwirkung mit den Reaktanden Citral und im Besonderen mit Wasserstoff eingehen?
- Welche Kenntnisse können durch Anwendung verschiedener Charakterisierungsmethoden erlangt werden, um näheres über die Wechselwirkung zwischen Palladium und der ionischen Flüssigkeit zu erfahren?

Zu diesem Zweck wurden herkömmliche Metall/Träger-Katalysatoren über eine incipient-wetness-Methode mit ionischer Flüssigkeit zum entsprechenden SCILL-Katalysator präpariert, die anschließend hinsichtlich ihrer Eigenschaften in der Flüssigphasen-Citralhydrierung im diskontinuierlich betriebenen Rührreaktor untersucht wurden. Als Beurteilungskriterien der SCILL-Katalysatoren wurden deren Umsatzgrad sowie Selektivitätsmuster herangezogen und

entsprechenden Referenzexperimenten in Abwesenheit ionischer Flüssigkeiten gegenübergestellt. Darüber hinaus wurde in weiteren Experimenten untersucht, ob die Zugabe ionischer Flüssigkeiten als Additiv zur Reaktionslösung ebenfalls das Selektivitätsmuster herkömmlicher Metall/Träger-Katalysatoren beeinflussen kann.

Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand darin zu untersuchen, auf welche Weise ionische Flüssigkeiten mit dem Metall/Träger-Katalysator eine Wechselwirkung eingehen, nachdem eine SCILL-Präparation erfolgte. Zur Charakterisierung dieser Katalysatoren wurden Stickstoffphysorption, pulschromatographische Chemisorption mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid, IR-, Röntgenabsorptions- sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie und differentielle Adsorptionskalorimetrie durchgeführt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Chemikalien

Gase. Argon, Wasserstoff und Helium in einer Reinheit von 99,999 % sowie Wasserstoff 4,95 Vol.-% in Argon wurden kommerziell bei *Linde* erworben.

Flüssigkeiten. Neben *n*-Hexan (>99%, Rotipuran®), das von *Carl Roth* bezogen wurde, stammten *n*-Tetradecan (zur Synthese), Citral (>97%, Gemische der Isomeren), Citronellal (>97%) und Aceton (zur Synthese) von *Merck*. Sie wurden ohne weitere Aufreinigung in den einzelnen Reaktionen eingesetzt.

Trägermaterialien. Zur Katalysatorpräparation wurde Siliciumdioxid von *Merck* verwendet (*Kieselgel 100* 0,2-0,5 mm, Art. 1.10185, Charge: F809385 626, $S_{\text{BET}} = 344 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{Pore}} = 0,94 \text{ mL g}^{-1}$).

Kommerzielle Katalysatoren.

Pd/C wurde von *Aldrich* (*Palladium 10wt.% (dry) on carbon powder, wet*, Art. 520829, Charge: 07911HH),

Ru/Al₂O₃-AA von *Alfa Aesar* (*Ruthenium on alumina typically 5%*, Art. 11749, Charge: E05N20, $w_{\text{Ru,ICP-OES}} = 4,8 \text{ Ma.-%}$, $S_{\text{BET}} = 130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{Pore}} = 0,85 \text{ mL g}^{-1}$) bezogen.

Ru/Al₂O₃-EVO ($w_{\text{Ru}} = 5 \text{ Ma.-%}$, $S_{\text{BET}} = 137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{Pore}} = 0,41 \text{ mL g}^{-1}$) wurde von *Evonik Degussa* zur Verfügung gestellt.

4.2 Ionische Flüssigkeiten

Der größte Teil der verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurde von *Merck* kommerziell erhalten, mit Ausnahme von [EMIM][OAc] (*Aldrich*) und [P_{6,6,14}]⁺Cl⁻ (*Strem*). Abbildung 4 auf Seite 7 gibt Strukturen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten wieder.

4.3 Präparation

4.3.1 Metall/Träger-Katalysatoren

Pd/SiO₂. Mittels incipient-wetness-Methode konnte eine Reihe Katalysatoren auf Basis von Palladium und Kieselgel präpariert werden (Tabelle 2). Hierzu wurde Palladiumacetat (47,45% Pd, *Evonik Degussa*) in Aceton gelöst, um dann tropfenweise auf das Siliciumdioxid zu geben. Nach Trocknung über Nacht (343 K) wurde das Material im Wasserstoffstrom (373 K, 100 mL min⁻¹, 1 h) reduziert.

Tabelle 2: In dieser Arbeit präparierte Pd/SiO₂-Katalysatoren und deren Bezeichnung.

Bezeichnung	Kürzel	$m_{\text{Pd(OAc)}_2}$ [g]	m_{SiO_2} [g]	V_{Aceton} [mL]	$w_{\text{Pd,ICP-OES}}$ [Ma.-%]	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{Pore} [mL g ⁻¹]
Pd/SiO ₂ -A	JA-06	1,06	9,5	40	4,6	317	0,96
Pd/SiO ₂ -B	YS-04	0,94	8,5	40	4,5	313	0,89
Pd/SiO ₂ -C	YS-09	2,10	20	80	5,0 ^a	n. b.	n. b.
Pd/SiO ₂ -D	JN-11	2,10	19	70	5,3	n. b.	n. b.

^a theoretischer Metallgehalt.

4.3.2 Modifikation von Metall/Träger-Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten

In Anlehnung an die Präparationsvorschrift für Pd/SiO₂ wurde die Modifikation von Metall/Träger-Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten ebenfalls über eine incipient-wetness-Methode erzielt. In Abhängigkeit der aufzubringenden ionischen Flüssigkeit wurde entweder diese in Aceton oder Wasser gelöst, um dann den Metall/Träger-Katalysator tropfenweise damit zu imprägnieren. Anschließend wurde bei 343 K über Nacht getrocknet und der Katalysator wurde danach ohne weitere Aufreinigung in der Citralhydrierung eingesetzt.

In dieser Arbeit beschichtete Katalysatoren mit ionischer Flüssigkeit auf Basis von Pd/SiO₂, Pd/C sowie Ru/Al₂O₃ und deren Präparationsparameter (m_{IL} , $m_{\text{Katalysator}}$, $w_{\text{IL,theo}}$) sind im Anhang (ab S. 51) zu finden.

4.3.3 Formierung der Katalysatoren

Rohröfen der Firma *Horst* wurden genutzt, um Katalysatoren durch kontinuierlichen Gasfluss von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Luft zu formieren. Entsprechende Details zur Anlage und dem Aufbau der dabei verwendeten Quarzglasrohre mit eingebauter Quarzfritte sind u. a. in¹¹⁴ zu finden.

4.4 Charakterisierungsmethoden

4.4.1 Optische Emissionsspektroskopie im induktiv gekoppelten Plasma

Zur Bestimmung des Metallgehalts wurden einzelne Katalysatoren mittels ICP-OES untersucht. Hierzu stand am *Leibniz-Institut für Katalyse*, Außenstelle Berlin ein *Optima 3000 XL* (*Perkin-Elmer*) zur Verfügung, wozu die Katalysatoren durch Mikrowellenaufschluss (Salpeter-/Flusssäuregemisch 3:5 v/v) gelöst wurden.

Darüberhinaus wurden ebenso Elementzusammensetzungen an einem *Spectro Modula* nach Aufschluss (Königswasser-/Flusssäuregemisch 1:1 v/v) ermittelt [VI].

4.4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Zur Charakterisierung der Röntgenabsorptionseigenschaften verschiedener Palladiumkatalysatoren wurden Messungen an der Strahlenquelle X1 am *Hasylab, Deutsches Elektronen-Synchrotron* durchgeführt und sind in [VI] detailliert beschrieben.

4.4.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Am *Leibniz-Institut für Katalyse*, Rostock, wurden XPS-Untersuchungen durchgeführt, die im Gegensatz zu XAS oberflächensensitiv sind. Näheres zum Ablauf der Messungen und zur rechnergestützten Signalentfaltung der XP-Spektren siehe [VI].

4.4.4 Infrarotspektroskopie

Zur Ermittlung der Wechselwirkung zwischen Palladium und dem Dicyanamidanion wurde Infrarotspektroskopie angewandt; die Spektren wurden am *Clemens-Schöpf-Institut* der TU Darmstadt aufgenommen [III].

4.4.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Partikelgrößen einzelner Katalysatoren wurden transmissionselektronenmikroskopisch am *Institut für Materialwissenschaften*, TU Darmstadt durchgeführt [II, III].

4.4.6 Temperaturprogrammierte Reduktion/Desorption

Informationen über den Oxidationszustand wurden über temperaturprogrammierte Reduktion erhalten, die am arbeitskreiseigenen *TPDRO 1100*-Gerät ermittelt wurden [VI].

4.4.7 Stickstoffphysisorption

Poreneigenschaften wie BET-Oberfläche¹¹⁵ und BJH-Porendurchmesser¹¹⁶ der verwendeten Katalysatoren wurden mittels Stickstoffphysisorption bestimmt und erfolgten an einem Sorptionsautomaten *Quantachrome Autosorb 3b*. Hierzu wurde das zu untersuchende Material (≈ 100 mg) vor der Messung im Vakuum ausgeheizt (423 K, 20 h). [I–IV, VI]

4.4.8 Pulschromatographische Adsorption von Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid

Zur Bestimmung der Gasaufnahme verschiedener Katalysatoren standen Analysegeräte des Typs *TPDRO 1100 (Porotec)* zur Verfügung, wobei die Messungen mit Kohlenmonoxid bei *KataLeuna GmbH Catalysts/CRI*, Leuna, [III] bzw. mit Wasserstoff [VI] als Adsorptiv im Arbeitskreis durchgeführt wurden.

4.4.9 Differentielle Adsorptionskalorimetrie

Adsorptionswärmen von Wasserstoff an Pd/SiO₂-Kontakten wurden im Arbeitskreis an einem Kalorimeter (*Setaram DSC 111*) ermittelt, deren Durchführung und Auswertung in [VI] beschrieben sind.

4.5 Apparaturen zur Ermittlung katalytischer Eigenschaften

4.5.1 Diskontinuierlicher Rührreaktor

Experimente zur Citral- sowie Citronellalhydrierung wurden in einem diskontinuierlich geführten Rührreaktor (Batchreaktor, *Parr Instruments*, 300 mL Rauminhalt) unter höherem Wasserstoffdruck (1-8 MPa) durchgeführt, der durch eine integrierte Probenentnahme für die Messung von Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit der Reaktionszeit geeignet und in Abbildung 8 als Fließbild dargestellt ist. Durch den angebrachten Thermostaten können Reaktionstemperaturen bis zu 473 K realisiert werden. Ein Rührer des Impellertyps wurde für die Experimente verwendet.

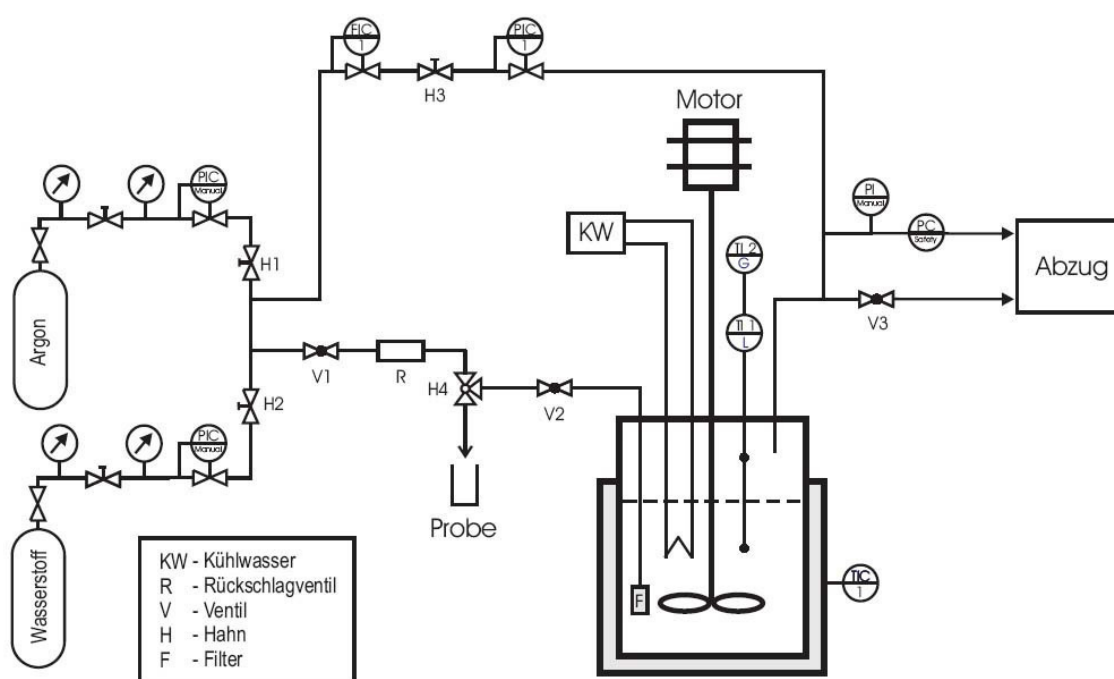


Abbildung 8: Fließbild des in dieser Arbeit verwendeten diskontinuierlich geführten Rührreaktors.

Die üblichen Reaktionsbedingungen für Versuche in Anwesenheit von Palladium und Ruthenium sind in Tabelle 3 dargestellt, für weitere Informationen zur Versuchsdurchführung sei auf [I–V] verwiesen.

Tabelle 3: Übliche Reaktionsbedingungen der Versuche im Batchreaktor.

Größe	Palladium		Ruthenium	
	Pd/SiO ₂ ^{a)}	Pd/SiO ₂ ^{b)}	Ru/Al ₂ O ₃ -EVO ^{c)}	Ru/Al ₂ O ₃ -AA ^{d)}
$m_{\text{Katalysator}}$ [g]	0,2	0,25	0,75	0,75
T [K]	323	323	373	373
p_{H_2} [MPa]	2,0	2,0	5,0	5,0
p_{Ar} [MPa]	–	–	1,0	1,0
p_{Gesamt} [MPa]	2,0	2,0	6,0	6,0
V_{Citral} [mL]	20	20	5	5
$V_{n\text{-Hexan}}$ [mL]	80	80	95	95
$V_{n\text{-Tetradecan}}$ [mL]	5	5	5	5
$c_{\text{Citral},0}$ [mol L ⁻¹]	1,1	1,1	0,3	0,3
$v_{\text{Rühr}}$ [min ⁻¹]	1200	1200	1200	1200
t_{Reaktion} [h]	4	6	6	6

Anmerkungen: a) Siehe [I], b) siehe [II, III], c) siehe [I], d) siehe [IV]

4.5.2 Parallelreaktorsystem

Für Screening-Experimente können am Parallelreaktorsystem, das aus fünf einzelnen diskontinuierlich geführten Rührreaktoren (jeweils 50 mL Rauminhalt) aufgebaut ist, eine Reihe von Katalysatoren in kurzer Zeit auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet werden (Abbildung 9). Die im Hinblick auf Probenentnahme vereinfachte Konstruktion der Anlage im Vergleich zum Batchreaktor gestattet während der Reaktion keine Bestimmung von Umsatz und Selektivität, d. h. es werden lediglich die Ausbauproben analysiert.

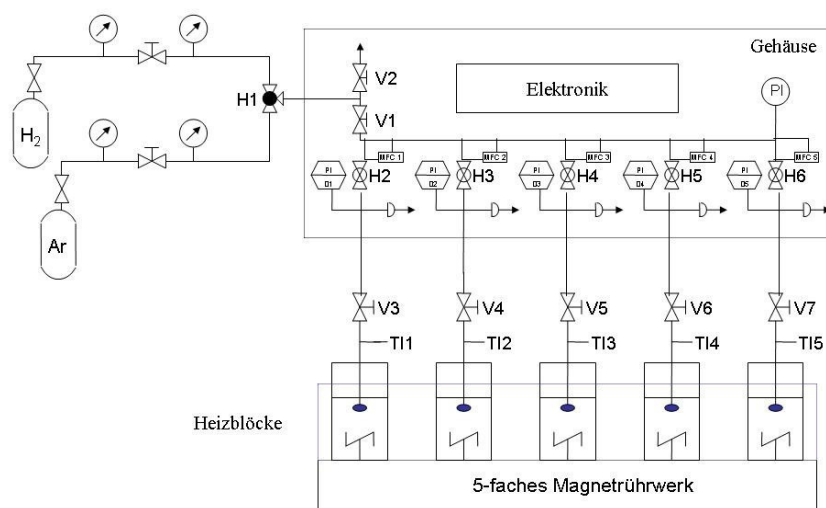


Abbildung 9: Fließbild des in dieser Arbeit verwendeten Parallelreaktorsystems.

In [V] ist die Durchführung der Citralhydrierungsversuche näher beschrieben.

4.5.3 Rieselfilmreaktor

Hydrierversuche in kontinuierlicher Fahrweise wurden in einem Rieselfilmreaktor (*Vinci Technologies*) betrieben, der über Thermoelemente im Reaktorinnern temperaturgeregelt werden konnte. Der zylindrische Reaktor (Rostfreier Stahl SS 316, 67 mL Rauminhalt, 16 mm Innendurchmesser) wurde üblicherweise mit 40 mL Katalysator beladen und am Ein- und Auslass mit Glaswolle versehen. Vor Reaktion konnten die Katalysatoren nach Inertisierung in Argon in-situ reduziert werden, indem Wasserstoff über zwei Massendurchflussregler (*Brooks 5850 S*, 1,5–15 oder 5–100 L h⁻¹) hinzudosiert werden konnte. Nach erfolgter Reduktion wurde aus einem Vorratsbehälter (10 L) Citral ($c_0 = 1,2 \text{ mol L}^{-1}$ in *n*-Hexan) über eine HPLC-Pumpe (*Sunchrom SunFlow 100*, 0,01–10 mL min⁻¹) dem Reaktor im Gleichstrom mit Wasserstoff zugeführt. Am Reaktorauslass wurde über einen Wärmeüberträger gekühlt und einen Separator Gas- und Flüssigphase voneinander getrennt; dort konnten über ein Auslassventil zudem periodisch Proben zur Quantifizierung von Umsatz und Selektivität (offline-GC-Analyse) entnommen werden. Ein Vorratsbehälter stand zur Speicherung der Flüssigphase zur Verfügung. Nähere Details zur Konstruktion der Anlage lassen sich in Lit.¹¹⁴ finden.

4.6 Gaschromatographie

4.6.1 Apparatives

Stoffliche Zusammensetzungen der Reaktionsgemische wurden mittels off-line Kapillargaschromatographie analysiert, auf deren Grundlage Umsatzgrad an Citral bzw. Citronellal sowie Selektivität der einzelnen Produkte bestimmt wurde. Zur Analyse stand ein Gaschromatograph (*HP 6890*) zur Verfügung, der als stationäre Phase eine Kapillarsäule (*Agilent DB-Wax*, $l = 30 \text{ m}$, $d_i = 0,25 \text{ mm}$, $t_f = 0,25 \mu\text{m}$) enthielt und über einen Ofen temperaturregelbar ist. Analysebedingungen und weitere technische Daten sind im Anhang (ab S. 51, Tabelle A.1) aufgeführt.

4.6.2 Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Bedingt durch das komplexe Reaktionsnetzwerk der Citralhydrierung (Abbildung 2, S. 3) sind eine Reihe von Produkten gaschromatographisch zu detektieren bzw. zu trennen, ein Chromatogramm der Referenzmischung stellt Abbildung 10 dar. Vor Analyse wurden die einzelnen Proben mit *n*-Hexan im Verhältnis *n*-Hexan/Reaktionslösung von 39:1 verdünnt.

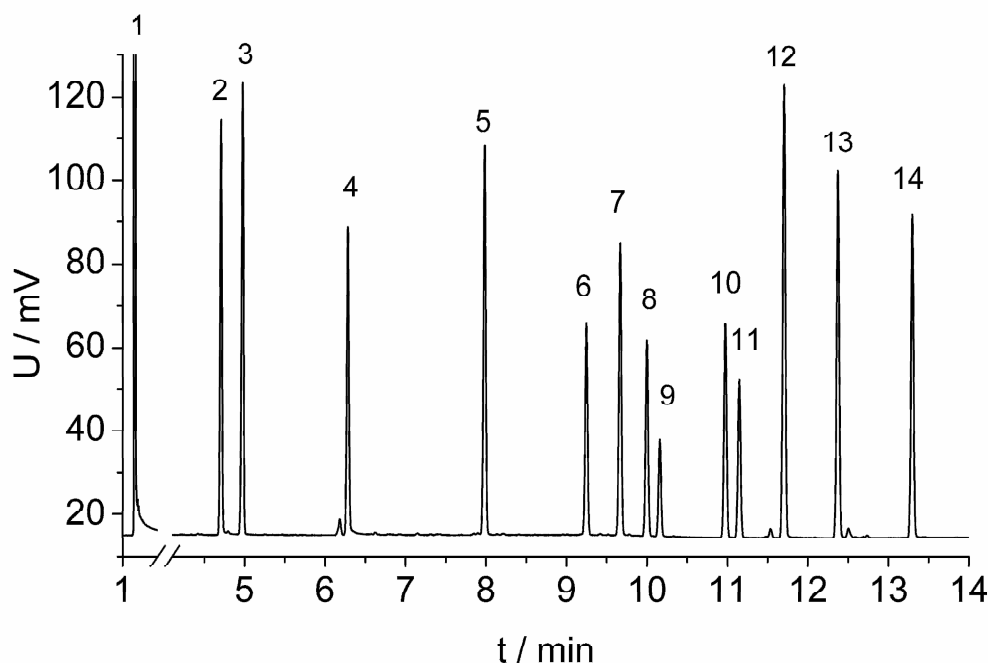


Abbildung 10: Gaschromatogramm einer Referenzmischung, *n*-Hexan (1), Dihydrocitronellal (2), *n*-Tetradecan (3), Citronellal (4), Isopulegol (5), Menthol (6), 3,7-Dimethyloctan-1-ol (7), *cis*-Citral (8), *cis*-Isocitral (9), *trans*-Citral (10), *trans*-Isocitral (11), Citronellol (12), Nerol (13), Geraniol (14).

Aus den einzelnen Flächeninhalten A unter dem Signalverlauf U (Abbildung 10) und in Korrespondenz mit den Retentionszeiten der Referenzmischung wurde dieser für die einzelne Substanz i mit dem substanzspezifischen Flächenkorrekturfaktor f multipliziert:

$$a_i = f_i \cdot A_i. \quad (1)$$

Mit der Verwendung von *n*-Tetradecan als internen Standard konnten die zeitlich entnommenen Proben miteinander in Beziehung gesetzt werden:

$$b = \frac{a_{n\text{-Tetradecan},t}}{a_{n\text{-Tetradecan},t=\text{Einbau}}}. \quad (2)$$

Ausgehend vom Flächeninhalt der beiden Citralisomere konnte der Umsatz wie folgt bestimmt werden:

$$X_{\text{Citral},t} = 1 - \frac{b \cdot (a_{\text{cis-Citral},t} + a_{\text{trans-Citral},t})}{(a_{\text{cis-Citral},t=\text{Einbau}} + a_{\text{trans-Citral},t=\text{Einbau}})}. \quad (3)$$

Die Selektivität S zu Substanz i entspricht seinem Flächenanteil in Bezug auf die Summe aller Substanzflächen, wobei *n*-Hexan, *n*-Tetradecan sowie die beiden Citralisomere nicht berücksichtigt wurden:

$$S_i = \frac{a_i}{\sum a_i}. \quad (4)$$

Die Ausbeute konnte aus Selektivität und Umsatzgrad ermittelt werden:

$$Y_i = S_i \cdot X_{Citral}. \quad (5)$$

4.6.3 Turn-over frequency und site-time-yield

Aus folgendem Ausdruck wurde die spezifische Aktivität als initiale *Turn-over frequency* (TOF, Katalysatorumlauffrequenz) bestimmt:

$$TOF = \frac{k \cdot n_{Citral}}{n_{Metall}} = \frac{k \cdot c_0 \cdot V_R \cdot M_{Metall}}{D \cdot w_{Metall} \cdot m_{Katalysator}}, \quad (6)$$

wobei die Geschwindigkeitskonstante k aus einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung zu bestimmen ist. Als Maß der Gültigkeit wurde r^2 herangezogen, das meist $>0,96$ für eine Reihe von Versuchen war.

Durch Multiplikation der TOF mit der initialen Selektivität der Substanz i , die beispielsweise durch Extrapolation des Selektivitätsverlaufs gegen $X = 0\%$ des Selektivitäts-Umsatz-Verlaufs eines Experiments erhalten wird, kann eine Aussage über die *Site-time-yield* (STY, Aktivzentren-Zeit-Ausbeute) getroffen werden:

$$STY_i = S_i \cdot TOF. \quad (7)$$

5 Ergebnisse

5.1 Materialeigenschaften von SCILL-Katalysatoren

Einfluss der ionischen Flüssigkeit auf das Trägermaterial. Die textuellen Eigenschaften der eingesetzten Katalysatoren auf Basis von Siliciumdioxid oder Aktivkohle konnten mit ionischen Flüssigkeiten dahingehend beeinflusst werden, dass durch Stickstoffphysisorption ermittelte Parameter wie BET-Oberfläche oder Porenvolumen sich nach incipient-wetness-Behandlung des porösen Materials mit ionischer Flüssigkeit verringern [I, II, III]. So nahm beispielsweise gegenüber dem unbehandelten Katalysator für [BMIM][N(CN)₂] beschichtetes Pd/SiO₂ die BET-Oberfläche von 313 auf 259 m² g⁻¹ ab [II]. Porenvolumina wurden durch Behandlung mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten zwischen 16 und 31 Vol.-% reduziert [II, III]. Eine Abhängigkeit der Abnahme von dem verwendeten IL-Typ konnte dabei nicht beobachtet werden.

Untersucht man Katalysatoren mittels Physisorption, an denen bereits die Citralhydrierung durchgeführt wurde, verringerte sich die BET-Oberfläche bzw. das Porenvolumen geringfügig oder ein Einfluss darauf war nicht zu beobachten [II, III, IV].

Hinsichtlich der Versuchsdurchführung mit ionischen Flüssigkeiten als Additiven (s. Kap. 5.2.1) in der Citralhydrierung konnte mittels Physisorption festgestellt werden, dass nach Hydrierung die BET-Oberfläche und das Porenvolumen – verglichen mit SCILL-Katalysatoren – in gleicher Höhe vorlagen [I–IV]. Im Falle von [BMIM][N(CN)₂] als Zusatz für Pd/SiO₂ wurde für einen Additiv-Versuch nach Reaktion eine BET-Oberfläche des Katalysators von 231 m² g⁻¹ erhalten, während der entsprechende SCILL-Katalysator bei 248 m² g⁻¹ lag. Das Aktivmetall selbst übt einen geringen Einfluss auf das Ausmaß der Erniedrigung von BET-Oberfläche und Porenvolumen aus, wie die Beobachtungen an Palladium- bzw. Ruthenium-Träger-Katalysatoren zeigen konnten.

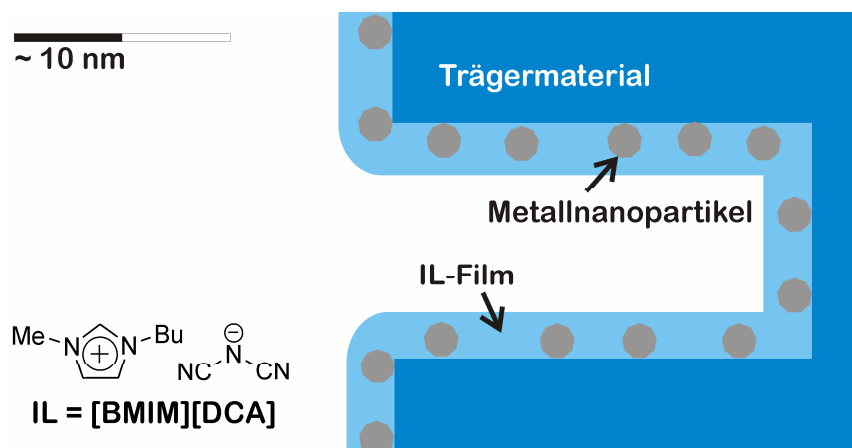


Abbildung 11: Schematische Vorstellung der Bedeckung von geträgerten Metallnanopartikeln durch ionische Flüssigkeiten (SCILL-Konzept) [II].

Wechselwirkung der ionischen Flüssigkeit mit dem Aktivmetall. Studien zur Beschreibung der Wirkungsweise der ionischen Flüssigkeit auf das Aktivmetall in Abwesenheit der Reaktanden Citral und Wasserstoff beschränkten sich in dieser Arbeit im Wesentlichen auf Palladium, obwohl Ruthenium ebenfalls als katalytisch aktives Metall in der Citralhydrierung untersucht wurde.

Durch den Einsatz dicyanamidhaltiger ionischer Flüssigkeiten gestattete die IR-Spektroskopie Einblicke in die Wechselwirkung dieses IL-Typs mit dem Aktivmetall Palladium, indem eine Verschiebung der charakteristischen Schwingungsmoden des Dicyanamidanions zu höheren Wellenzahlen (15 cm^{-1}) beobachtet wird [III].

Pulschromatographische Adsorptionsexperimente mit Kohlenmonoxid als Adsorptiv an SCILL-Pd/SiO₂ zeigten eine Verringerung der Kohlenmonoxidaufnahme ($57,8$ vs. $9,6\text{ }\mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$) im Vergleich zum unbehandelten Katalysator auf, das eine scheinbar verringerte ermittelte Dispersität zur Folge hat [III].

Zur Überprüfung des Einflusses einer Beschichtung mit ionischer Flüssigkeit auf die Partikelgröße wurden röntgenabsorptionsspektroskopische (XAS) Untersuchungen durchgeführt. Radiale Pd–Pd-Abstände ($\approx 2,74\text{ }\text{\AA}$) sowie Pd–Pd-Koordinationszahlen ($7,7$ für [BMIM][N(CN)₂]-Pd/SiO₂ bis $9,5$ für Pd/SiO₂) wurden durch Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten unwesentlich beeinflusst und blieben im Vergleich zum unbehandelten Katalysator nahezu unverändert [VI].

Mittels XP-Spektroskopie konnte der Reduktionsgrad der Palladiumoberflächenspezies von SCILL- und unbehandelten Pd/SiO₂-Katalysatoren bestimmt werden. Es stellte sich heraus, dass neben der metallischen Spezies ($\text{BE} \approx 335\text{ eV}$), die im unbehandelten Pd/SiO₂ ausschließlich vorlag, sich in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten ([BMIM][NTf₂] oder [BMIM][N(CN)₂]) weitere Palladium-Spezies in oxidierte Form gekennzeichnet durch eine höhere Bindungsenergie ($\text{BE} > 337\text{ eV}$) herausbilden [VI].

5.2 Citralhydrierung

5.2.1 Art der Zugabe an ionischer Flüssigkeit

Bevor im näheren auf den Einfluss der Aktivmetalle und die Verwendung einer Reihe ionischer Flüssigkeiten als Modifikatoren in der Citralhydrierung eingegangen wird, sollte erwähnt werden, dass in dieser Arbeit zwei Betriebsweisen, die sich in der Art der Zugabe an ionischer Flüssigkeit unterscheiden, im diskontinuierlich geführten Rührreaktor angewendet wurden. Wird im Folgenden die Verwendung eines SCILL-Katalysators beschrieben, so wird davon ausgegangen, dass der Metall/Träger-Katalysator durch incipient-wetness-Methode vor Reaktion mit ionischer Flüssigkeit beladen wurde und als Feststoff dem Reaktor zugeführt

wird. Dagegen wird unter einem Versuch mit ionischen Flüssigkeiten als Additiv (kurz *IL als Additiv*) das separate, aufeinanderfolgende Vorlegen eines unbehandelten, festen Metall/-Träger-Katalysators und einer ionischen Flüssigkeit verstanden, wobei die Masse an ionischer Flüssigkeit in etwa dem IL-Gehalt eines SCILL-Katalysators entsprechen (Abbildung 12).

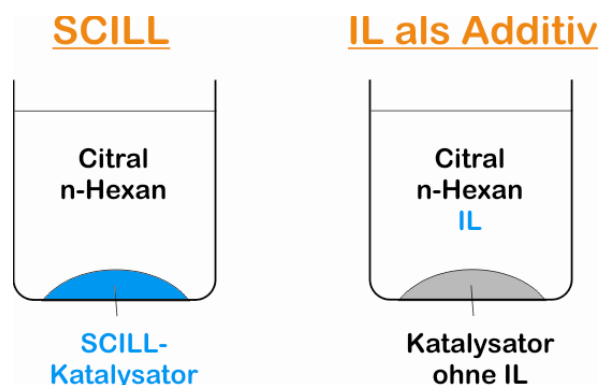


Abbildung 12: Verfahrensweisen in der Citralhydrierung, Versuche mit SCILL-Katalysator (links) oder mit ionischen Flüssigkeiten als Additiv (rechts).

Letztere Betriebsweise vereinfacht die Reaktionsdurchführung dahingehend, dass auf eine Präparation des Katalysators vor Reaktion verzichtet werden kann. Allerdings wirkt sich der genannte Vorteil gegenüber *SCILL-Katalysatoren* auf das Ausmaß des Citralumsatzes aus, das bei Hydrierversuchen mit *ILs als Additiven* generell vermindert ist [II].

Metallgehaltsbestimmungen durch ICP-OES legten zudem indirekt eine nahezu quantitative Abscheidung ionischer Flüssigkeit während einer SCILL-Präparation offen. Die Abnahme des Palladiumgehalts in SCILL-Katalysatoren, hervorgerufen durch den Zusatz an ionischer Flüssigkeit, hat eine Folge auf die Einsatzmenge in der Citralhydrierung, die zur Gewährleistung ähnlicher Aktivitäten im Zuge dieser Arbeit im SCILL-Fall erhöht wurde [II].

5.2.2 Palladium/Träger-Katalysatoren

Verglichen mit anderen Edelmetallen erfolgen Hydrierversuche an Palladium als Aktivmetall im Falle von Citral bereits unter relativ milden Bedingungen. Wie Versuche an 200 mg Pd/C in Abwesenheit von ionischer Flüssigkeit zeigten, können quantitative Citralumsätze bereits bei 323 K, 1 MPa Wasserstoffpartialdruck (1,1 MPa gesamt) und einer Citral-Eingangskonzentration von $1,1 \text{ mol L}^{-1}$ nach sechs Stunden Reaktionszeit erzielt werden [II]. Mit Pd/SiO₂ als zweiten Katalysortyp wurden dessen Eingangsmasse und der Wasserstoffpartialdruck gegenüber Experimenten mit Pd/C geringfügig erhöht (250 mg bzw. 2 MPa), um aus Aktivitätsgründen respektable Umsatzgrade nach sechs Stunden Reaktionszeit zu erhalten [II]. Unabhängig vom verwendeten Trägermaterial führt die Citralhydrierung an Palladium gewöhnlich zu einer Folgereaktion, wobei neben dem Hauptprodukt Citronellal auch Dihydrocitronellal

als Nebenprodukt unter den angegebenen Bedingungen nach Reaktionsende als Gemisch in veränderlichen Selektivitäten vorliegt (Abbildung 13).

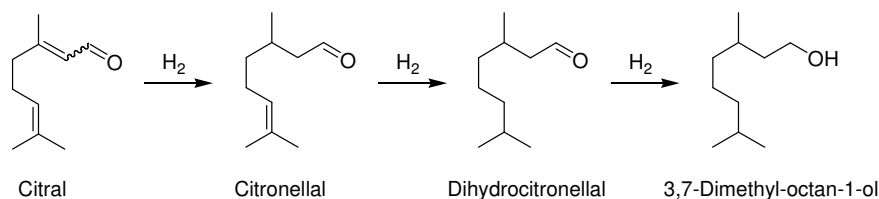


Abbildung 13: Hauptreaktionspfad der palladiumkatalysierten Citralhydrierung.

Als wesentliches Merkmal, mit denen sich sämtliche durchgeführte Hydrierexperimente an Citral in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten im diskontinuierlichen Rührreaktor an Palladium/Träger-Katalysatoren – unabhängig von der Art der Zugabe an ionischer Flüssigkeit – beschreiben lassen, ist die Selektivitätssteigerung bei gleichem Umsatzgrad zum Primärprodukt Citronellal zu nennen, deren Ausmaß sich in drei Klassen im folgenden gliedern lässt und – repräsentativ für einen Großteil der Versuche [I,II,III,V] – einige davon in Abbildung 14 dargestellt sind.

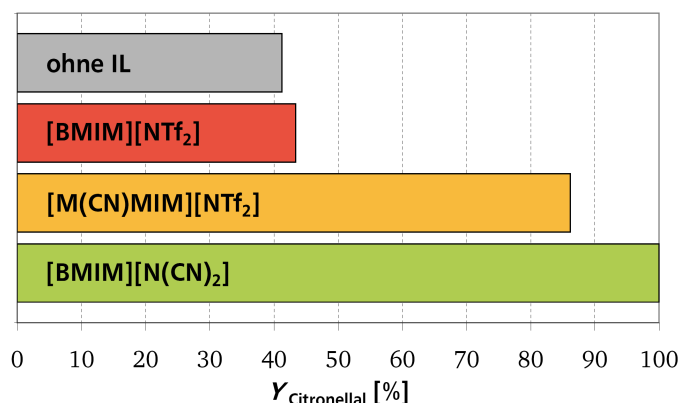


Abbildung 14: Citronellalausbeuten durch Palladium-SCILL-Katalyse, Bedingungen: ohne IL [II], [BMIM][NTf₂] [I], [M(CN)MIM][NTf₂] [V], [BMIM][N(CN)₂] [II].

So konnte in Studien an Pd/SiO₂-SCILL-Katalysatoren mit konventionellen ionischen Flüssigkeiten, basierend auf [NTf₂]⁻ oder [PF₆]⁻-Anionen, eine moderate Selektivitätserhöhung im Vergleich zu unbehandeltem Pd/SiO₂ von ungefähr 45% auf maximal 62% bei gleichem Umsatz gezeigt werden [I]. Ferner konnte eine Erhöhung der Citronellalausbeuten erzielt werden, die nach 180 Minuten Reaktionszeit zwischen 47 und 55% betrug und nahezu unabhängig vom Massengehalt an eingesetztem [BMIM][NTf₂] ist; der Referenzversuch an Pd/SiO₂ zeigte zu gleicher Zeit lediglich 33% [I].

Eine Funktionalisierung ionischer Flüssigkeiten (sog. *task-specific ionic liquids*⁶⁶), worin bei vorliegender Arbeit eine Einführung von Nitril-, Methoxy- oder Hydroxygruppen in die Sei-

tenkette des Alkylmethylimidazoliumkations zu verstehen ist, konnte im Falle der Substitution durch Nitrilgruppen eine deutliche Maximierung der Citronellal-Ausbeute bei quantitativem Umsatz mit Werten bis zu 85% verzeichnet werden und wird demzufolge als weitere Klasse im Kontext dieser Arbeit betrachtet [V].

Besonders vorteilhaft im Hinblick auf eine Steigerung der Citronellalselektivität erwies sich schließlich der Einsatz dicyanamidbasierter ionischer Flüssigkeiten, die unter optimierten Reaktionsbedingungen eine quantitative Synthese (*One-pot synthesis*) von Citronellal mit Ausbeuten größer 99% durch heterogen katalysierte Citralhydrierung erlaubt [II] und somit eine außergewöhnliche Stellung – auch im Vergleich zu weiteren Anionen wie $[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{OTf}]^-$ [V] – einnimmt (Abbildung 15). In einer ersten Versuchsreihe konnte beispielhaft für $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ als verwendete ionische Flüssigkeit gezeigt werden, dass das Ausmaß der Citronellalselektivitätserhöhung primär durch den Massengehalt an $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ bestimmt wird und unabhängig von der Wahl des verwendeten Palladium/Träger-Katalysators (Pd/SiO_2 oder Pd/C) oder der Betriebsweise (*SCILL-Katalysator* oder *IL als Additiv*, s. Abschn. 5.2.1) ist [II]. Hervorgehoben werden muss, dass Versuche mit Citronellal anstelle von Citral als Edukt einen inhibierenden Effekt der dicyanamidbasierten ionischen Flüssigkeit aufzeigten, indem Citronellalumsatz und folglich auch die Ausbeute am unerwünschten Produkt der Folgehydrierung, Dihydrocitronellal, auf ungefähr 1% herabgesetzt werden konnte [II].

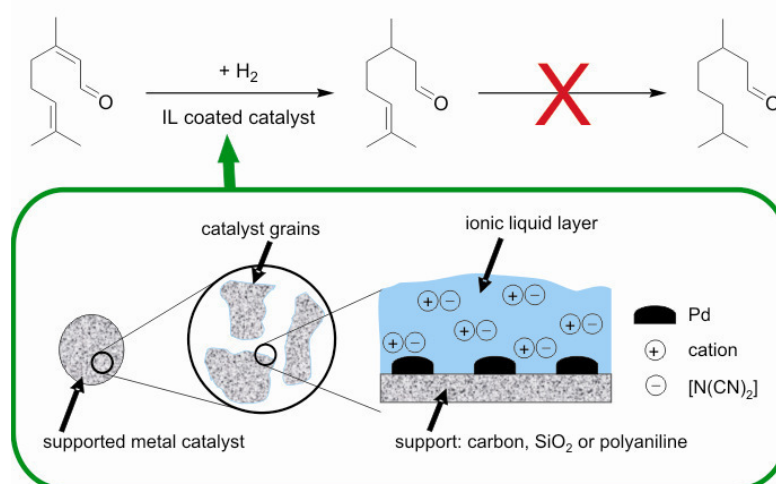


Abbildung 15: Promotierender Effekt zur Herstellung von Citronellal durch Zugabe ionischer Flüssigkeiten [III].

Um zu einem besseren Verständnis der Wirkungsweise dicyanamidbasierter ionischer Flüssigkeiten zu gelangen, wurden neben einer Charakterisierung von SCILL-Katalysatoren auch weitere Reaktionsbedingungen näher untersucht [III]. Neben der Variation der Katalysatormasse (50 bis 500 mg) veränderte auch ein Austausch des Kations der dicyanamidbasierten ionischen Flüssigkeit ($[\text{BMPL}]^+$ und $[\text{B3MPYR}]^+$) den bereits für $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ beobachteten, promotierenden Effekt nicht wesentlich. Eine Abhängigkeit zwischen verwendeter Additiv-

menge und Ausmaß der Citronellalselektivität konnte ebenfalls nachgewiesen werden (Abbildung 16), d. h. mit zunehmender Masse wurde die Selektivität erhöht.

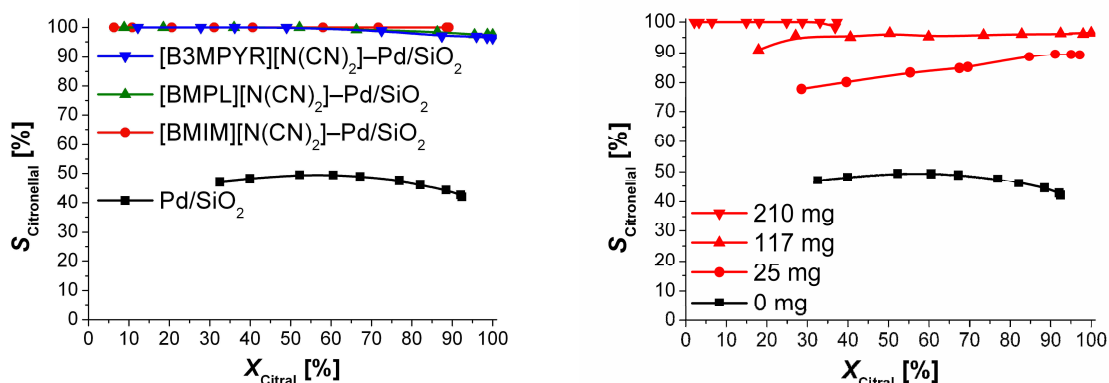


Abbildung 16: Selektivität zu Citronellal für die Pd/SiO₂-katalysierte Citralhydrierung, Kationeneinfluss auf [N(CN)₂]⁻-SCILL-Katalysatoren (links, [III]), Additivvariation unter Anwendung von [BMIM][N(CN)₂] (rechts, [II]).

Die langsamere Abreaktion des Citrals mit ILs als Additiv konnte durch Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit an einem Pd/Polyanilin-Katalysator quantifiziert werden, die im Falle eines Zusatzes von 155 mg [BMIM][N(CN)₂] um den Faktor 20 geringer gegenüber des Versuchs in Abwesenheit ionischer Flüssigkeit ist [III].

5.2.3 Ruthenium/Aluminiumoxid-Katalysatoren

Allgemein gestatten geträgerte Ruthenium-Katalysatoren eine Hydrierung von Citral zu den ungesättigten Alkoholen Geraniol und Nerol, deren Selektivität bei Versuchen in Abwesenheit ionischer Flüssigkeiten an verschiedenen Ru/Al₂O₃-Katalysatoren (Ru/Al₂O₃-AA bzw. Ru/Al₂O₃-EVO) zwischen 25 und 31% bei einem Citralumsatz von 50% betrug [I, IV]. Citronellal und Citronellol bildeten dabei weitere Wertprodukte, deren einzelne Selektivitäten in Abhängigkeit des verwendeten Katalysators zwischen 43 und 51% bzw. 12 und 14% variierten [I, IV]. Um vollständigen Citralumsatz nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden zu gewährleisten, wurden die Reaktionsbedingungen im diskontinuierlich geführten Rührreaktor aufgrund der geringeren Hydrieraktivität des Rutheniums im Vergleich zu Experimenten mit Palladium als Aktivmetall angepasst, d. h. neben dem Wasserstoffpartialdruck (5–7 MPa) und der Reaktionstemperatur (373–413 K) wurden zudem die Katalysatormasse (0,75–1 g) erhöht sowie die Citral-Eingangskonzentration (0,3 mol L⁻¹) vermindert [I, IV].

Für Ruthenium als Aktivmetall wird eine Änderung des Selektivitätsmusters der Citralhydrierung durch Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten ([BMIM][NTf₂] bzw. [HMIM][NTf₂]) als Additiv hervorgerufen, woraus eine erhöhte Bildung der ungesättigten Alkohole Geraniol und Nerol mit Selektivitäten bis zu 46% bei 50% Umsatz resultiert und gleichbedeutend als eine Selektivitätsumkehr vom gesättigten Aldehyd (Hydrierung der C=C-Gruppe) zum ungesättig-

ten Alkohol (Hydrierung der C=O-Gruppe) zu betrachten ist [IV]. Die Alkylkettenlänge des Imidazoliumkations der verwendeten ionischen Flüssigkeiten beeinflusst nicht wesentlich das Ausmaß der Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen (Abbildung 17).

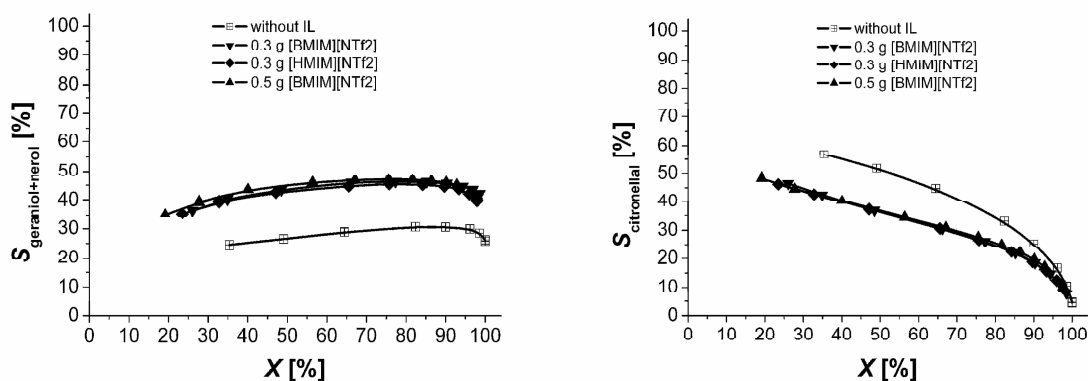


Abbildung 17: Selektivität zu Geraniol/Nerol sowie Citronellal für die rutheniumkatalysierte Citralhydrierung unter Anwendung $[\text{NTf}_2]^-$ basierten ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmodifikatoren [IV].

Bei näherer Betrachtung der Konzentrations-Zeit-Verläufe genannter Versuche und unter Einbezug der Dispersität von $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ konnten *turn-over frequency* sowie entsprechende *site-time-yields* (Definitionen s. S. 26) zu den einzelnen Produkten bestimmt werden, die in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten Unterschiede zum Experiment ohne ionische Flüssigkeit aufwiesen [IV]. Neben einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde in Anwesenheit von $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ oder $[\text{HMIM}][\text{NTf}_2]$ auch eine deutliche Abnahme der *site-time-yield* zu Citronellal ermittelt, wogegen die Bildung der ungesättigten Alkohole mit leicht abnehmender Tendenz nahezu konstant blieb [IV].

Entsprechend präparierte $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -SCILL-Katalysatoren zeigten vergleichbare Tendenzen wie bei der Citralhydrierung an $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit ionischen Flüssigkeiten als Additive [I].

Während diese ionischen Flüssigkeiten schließlich einen erneut selektivitätserhöhenden Effekt zu den ungesättigten Alkoholen bei hohen Umsätzen aufwiesen [IV], führten hingegen Versuche mit dicyanamidbasierten ionischen Flüssigkeiten als Modifikatoren zu Citralumsätzen von lediglich 56% bei Selektivitäten zu Geraniol und Nerol von 26%.¹¹⁷

5.2.4 Kontinuierlicher Betrieb im Rieselfilmreaktor

Diskontinuierliche Experimente mit ausschließlich Citral in Abwesenheit organischer Lösungsmittel, d. h. Hydrierung *in Substanz*, zeigten eine Selektivität von 86% zu Citronellal auf, wenn der Pd/SiO_2 -Katalysator mit $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ modifiziert wurde [III]. Allerdings konnte aufgrund des höheren Citral/Aktivmetall-Verhältnisses nach sechs Stunden lediglich 52% an Citral umgesetzt werden. Des Weiteren konnte im Satzbetrieb bereits ein SCILL-Katalysator in der Citralhydrierung erfolgreich unter gleich bleibenden Eigenschaften wiederein-

gesetzt werden [II]. Um nun aber präzisere Aussagen über die Langzeitstabilität und darüber hinaus auch über die eigentliche Katalysatorleistung im Hinblick auf die Citronellalbildung zu treffen, wurden Experimente in einem kontinuierlich betriebenen Rieselfilmreaktor durchgeführt.

Einhergehend mit Ergebnissen aus diskontinuierlichen Versuchen wurden im Rieselfilmreaktor neben einer Abnahme des Citralumsatzes von 96 auf 52% auch eine quantitative Citronellalselektivität (>99%) festgestellt, falls eine SCILL-Modifikation des verwendeten Pd/SiO₂-Katalysators* mittels [BMIM][N(CN)₂] vor Einbau angewandt wurde. Unter Berücksichtigung der Citraleingangskonzentration von 1,1 mol L⁻¹, die gegenüber dem Batchbetrieb konstant blieb, wurde unter optimierten Reaktionsbedingungen bei 343 K eine Maximierung der Raum-Zeit-Ausbeute an Citronellal von 39 auf 139 kg m⁻³ h⁻¹ durch Verwendung von [BMIM][N(CN)₂] erzielt.

5.3 Wirkungsweise von Wasserstoff an Pd-SCILL-Katalysatoren

Pulschemisorption. Analog zu Kohlenmonoxid wurden ebenfalls Adsorptionsversuche mit Wasserstoff als Adsorptiv an einem Analysegerät im pulschromatographischen Modus (*Puls-Chemisorption*) unternommen, um daraus resultierende Wasserstoffaufnahmen der einzelnen palladiumhaltigen SCILL-Katalysatoren zu bestimmen. Vor dem Sorptionsexperiment, das bei 323 K durchgeführt wurde und der Reaktionstemperatur in der Citralhydrierung entspricht, wurden alle zu untersuchenden Proben einer gleichen Gasphasenbehandlung unterzogen. Als wesentlicher Befund stellte sich dabei heraus, dass in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten die auf Palladium bezogene Wasserstoffaufnahme sich gegenüber dem Referenzkatalysator Pd/SiO₂ ($\approx 1000 \mu\text{mol g}_{\text{Pd}}^{-1}$) ohne ionische Flüssigkeit abnahm ($< 609 \mu\text{mol g}_{\text{Pd}}^{-1}$) [VI]. Zudem konnte ein Einfluss des Anions nachgewiesen werden, wobei [NTf₂]⁻-basierte SCILL-Katalysatoren eine weitaus höhere Menge an Wasserstoff aufzunehmen vermögen als dicyanamidbasierte (Abbildung 18) [VI].

* Es handelt sich hierbei um einen Träger-Katalysator mit sphärischen Körnern der Größenfraktion von 3 bis 3,5 mm.

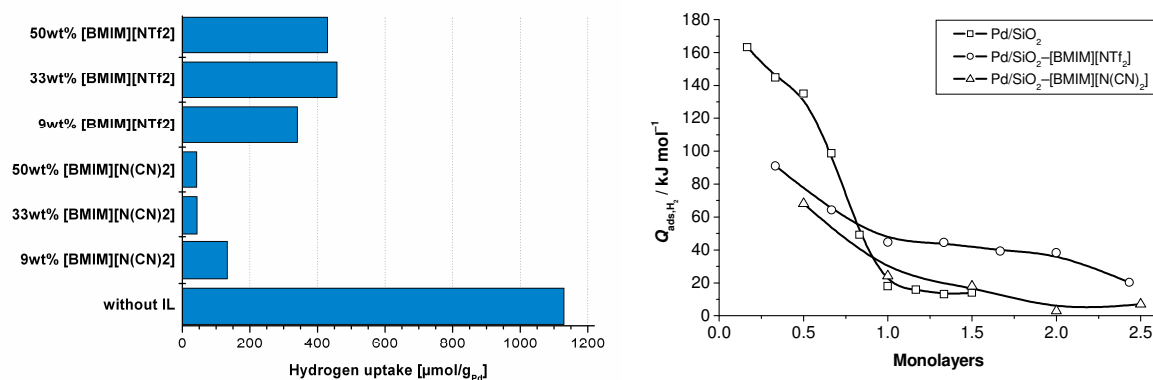


Abbildung 18: Wasserstoffaufnahmen sowie Adsorptionswärmen von Pd-SCILL-Katalysatoren [VI].

Differentielle Kalorimetrie. Neben der erniedrigten Wasserstoffaufnahme wird auch die dabei entstehende Adsorptionswärme des Wasserstoffs in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten gegenüber dem Referenzexperiment verringert, wie Experimente an einem differentiellen Kalorimeter mit [BMIM][NTf₂] oder [BMIM][N(CN)₂] modifizierten Pd/SiO₂ zeigen konnten (Abbildung 18) [VI]. Auch in diesem Teil der Studie wurde festgestellt, dass das Dicyanamidanion deutlicher die Adsorptionswärme senkt als das [NTf₂]⁻ Anion. Bezüglich Pt/Al₂O₃-Katalysatoren konnten analoge Ergebnisse erzielt werden.¹¹⁸

6 Diskussion

Mittels Stickstoffphysisorption wurden an mehreren Katalysatoren eine Abnahme des Porenvolumens und der BET-Oberfläche in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten als SCILL-Katalysator im Vergleich zu unbehandelten Katalysatoren festgestellt, die in Einklang mit porosimetrischen Untersuchungen an Nickel-SCILL-Katalysatoren zu bringen sind.⁶⁻⁸ Einen Nachweis der Stabilität ionischer Flüssigkeiten auf dem Katalysatorträger lieferten ebenfalls Physisorptionsuntersuchungen an SCILL-Katalysatoren nach erfolgter Citralhydrierung, im folgenden als Ausbauproben bezeichnet, da sich Porenvolumen und BET-Oberfläche im Vergleich zur Einbauprobe nicht wesentlich änderten.

Darüber hinaus kann über die Bestimmung der Poreneigenschaften von Ausbauproben, deren Citralhydrierung mit ionischen Flüssigkeiten als Additiv durchgeführt wurde, eine SCILL-Präparation während der Reaktion unterstellt werden. Dieser Sachverhalt wird dahingehend bestätigt, dass ein erneutes Einsetzen von Additiv-Katalysatoren den katalytischen Eigenschaften von SCILL-Katalysatoren mit nahezu gleichen Selektivitätsmerkmalen entspricht. Durch systematische Untersuchungen zu den Poreneigenschaften unter Einbezug katalytischer Ergebnisse in der Citralhydrierung konnte erstmalig gezeigt werden, dass ein Auswaschen der ionischen Flüssigkeit während der Hydrierung ausgeschlossen werden kann und die ionische Flüssigkeit selbst stabil auf dem Katalysatorträger verweilt.

Bezüglich der Verringerung des Porenvolumens bei Imprägnierung von Katalysatoren mit ionischer Flüssigkeit unterstützen die eigenen Ergebnisse Abschätzungen von Mikkola et al.,¹⁰⁵ wonach auf Basis von SEM-Untersuchungen eine Volumenreduktion in den Poren durch Zugabe ionischer Flüssigkeit zwischen 20 und 25% abzuleiten ist. Von der eingesetzten Aktivkohle bzw. von Siliciumdioxid als Trägermaterial kann davon ausgegangen werden, dass die Geometrie der Poren uneinheitlich ist. Weiterhin ist aus Physisorptionsuntersuchungen nicht ersichtlich, welche Art von Poren durch ionische Flüssigkeit gefüllt werden oder ob überhaupt eine Abscheidung darin vorliegt. Demzufolge wird auf eine Ermittlung der Schichtdicke, wie sie Jess et al.⁶ ausgehend von Porosimetrieuntersuchungen an SCILL-Ni/SiO₂-Katalysatoren bestimmten, verzichtet. Dort wurde die Schichtdicke s als Differenz zwischen Porendurchmesser vor und nach Behandlung mit ionischer Flüssigkeit ausgedrückt.⁶ Allerdings ist nicht ersichtlich, auf welcher Basis der Porendurchmesser (z. B. Methode nach Barrett, Joyner und Halenda) ermittelt wurde.

Dennoch konnten zur Beurteilung der Benetzung durch ionische Flüssigkeit an Pd/SiO₂ eigene IR-spektroskopische Untersuchungen wertvolle Hinweise dahingehend liefern, dass aufgrund der erhöhten Bandenlage der charakteristischen Dicyanamidschwingungen und unter

Einbezug von Literaturdaten zu $\text{Pd}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2$ ¹¹⁹ eine Komplexbildung zwischen $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ und Pd/SiO_2 durchaus vermuten lassen. Der durch IR-Spektroskopie ermittelte Sachverhalt eines engen Kontakts zwischen ionischer Flüssigkeit und dem Aktivmetall Palladium konnte durch XP-Spektroskopie an SCILL-Materialien, basierend auf Pd/SiO_2 sowie $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ bzw. $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$, untermauert werden. Hierbei können die in Anwesenheit der beiden ionischen Flüssigkeiten auftretenden Palladiumspezies bei höherer Bindungsenergie in erster Linie einer erhöhten Oxidationsstufe im Bereich von Pd^{+1} bis Pd^{2+} zugeordnet werden.¹²⁰ Kürzlich veröffentlichte XPS-Untersuchungen an Palladiumnanopartikel,¹²¹ die über einen dipyridylaminartigen Linker an mesoporösem Siliciumdioxid gebunden sind, zeigten Bindungsenergien einzelner Palladium-Spezies in einem vergleichbaren Bereich zu den eigenen Befunden auf. Es führt zu der Annahme, dass die bereits in der IR-Spektroskopie vermutete Stickstoff-Palladium-Wechselwirkung in Übereinstimmung mit eigenen XPS-Daten zu bringen ist.

Untersuchungen zur Ermittlung der Partikelgröße mittels XAS und CO-Pulschemisorption eines Pd/SiO_2 - $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ -SCILL-Katalysators ergeben auf erstem Blick ein nicht schlüssiges Bild. Während anhand der geringfügig veränderten, durch XAS bestimmten Pd-Pd-Koordinationszahlen im Falle einer SCILL-Präparation die Partikelgröße sich nicht wesentlich ändert, nimmt die durch CO-Chemisorption ermittelte Dispersität¹²² im Vergleich zum unbehandelten Katalysator deutlich ab und impliziert ein eher unwahrscheinliches Partikelwachstum im Laufe der Präparation mittels Trocken-Imprägnierung. Neben Messungen zur Kohlenmonoxid-Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten, die nicht sonderlich hoch ist ($[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$: 3,6 mol/L bei 0,1 MPa Partialdruck, entspricht $K_{\text{H}} = 0,95$ kbar)¹²³, können eigene Untersuchungen, die eine Bedeckung des Aktivmetalls durch ionische Flüssigkeit vermuten, herangezogen werden, um zu einer einheitlichen Interpretation unter Einbezug der Resultate aus XAS und CO-Pulschemisorption zu gelangen. So kann die gegenüber herkömmlichem Pd/SiO_2 verminderte Kohlenmonoxidaufnahme im Falle seines SCILL-Vertreters vermutlich als eine erschwerte Zugänglichkeit des CO-Moleküls an die Palladiumoberfläche – ausgelöst durch die ionische Flüssigkeit – verstanden werden, die auch als Blockierung von Aktivzentren aufzufassen wäre.

Analog zu Kohlenmonoxid beweisen pulschemisorptive Untersuchungen mit dem Reaktanden Wasserstoff ein verändertes Adsorptionsverhalten, falls vor der Messung geträgerte Palladiumkatalysatoren mit einer Reihe ionischer Flüssigkeiten modifiziert wurden. Dabei lassen sich die experimentellen Befunde, deren Wasserstoffaufnahmen bezüglich des unbehandelten Pd/SiO_2 -Katalysators für alle untersuchten SCILL-Katalysatoren erniedrigt wurden, in zweierlei Klassen gliedern, wobei ionische Flüssigkeiten auf Basis von $[\text{NTf}_2]^-$ als Anion eine erhöhte

Wasserstoffaufnahme besitzen als dicyanamidbasierte. Dies spiegelt sich auch in den kalorimetrisch ermittelten Wasserstoffadsorptionswärmen, – die neben der Wasserstoffpulschemisorption erstmals an SCILL-Pd/SiO₂-Katalysatoren durchgeführt wurden – wider, wobei stellvertretend für beide Klassen eine erhöhte Wärme für [BMIM][NTf₂] gegenüber [BMIM][N(CN)₂] erhalten wurde. Bei detaillierter Betrachtung der Pd 3d_{5/2}-Bindungsenergien in XP-Spektren von SCILL-Pd/SiO₂-Katalysatoren kann zudem festgestellt werden, dass die gebildeten Spezies bei [BMIM][NTf₂] geringfügigere Bindungsenergien aufweisen als bei [BMIM][N(CN)₂]. Aufgrund der erstmaligen Studie des Adsorptionsverhaltens von Wasserstoff an mit ionischer Flüssigkeit beschichteten Katalysatoren können zur Interpretation dieser Ergebnisse Ansätze aus der Charakterisierung bimetallischer Katalysatoren weiterhelfen. Es ist bereits seit längerem als Lehrbuchmeinung bekannt, dass Zweitmetalle entweder auf geometrische oder elektronische Weise das Basismetall hinsichtlich ihres Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten auf eine gewählte Reaktion beeinflussen können und einem *Ensemble-* bzw. *Ligandeneffekt* zugeordnet werden können.^{124–127} Sowohl beim Ensemble- als auch Ligandeneffekt führt die Einführung eines Zweitmetalls zu einer Verdünnung von Aktivzentren, die eine verminderte Aufnahme des für das Basismetall spezifischen Sondenmoleküls in dessen Chemisorption zur Folge hat. Zur Unterscheidung zwischen Ensemble- und Ligandeneffekt können kalorimetrische Untersuchungen beitragen, indem für letzteren Effekt die herabgesetzte Aufnahme eines Sondenmoleküls mit einer abnehmenden Adsorptionswärme dessen verbunden ist. Das Phänomen eines Ligandeneffekts wurde beispielsweise für Rhodium-Zinn/Träger-Katalysatoren beobachtet;¹³ dabei konnte die veränderte Aufnahme des Wasserstoffs in einer Veränderung des Selektivitätsverhaltens dieses Katalysators in der Acroleinhydrierung führen. Übertragen auf mit ionischer Flüssigkeit beschichteten Metall/Träger-Katalysatoren können deren Eigenschaften während Pulschemisorption und Kalorimetrie als eine Art Ligandeneffekt bezüglich der ionischen Flüssigkeit betrachtet werden, und es liegt daher die Vermutung einer schwächeren Bindung des Wasserstoffs am Aktivmetall Palladium mit einem möglichen Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften in Hydrierungen nahe. Abbildung 19 gibt die Wirkungsweise ionischer Flüssigkeiten auf die Wasserstoffadsorption auf Basis der gegenwärtigen Untersuchungen schematisch wieder.

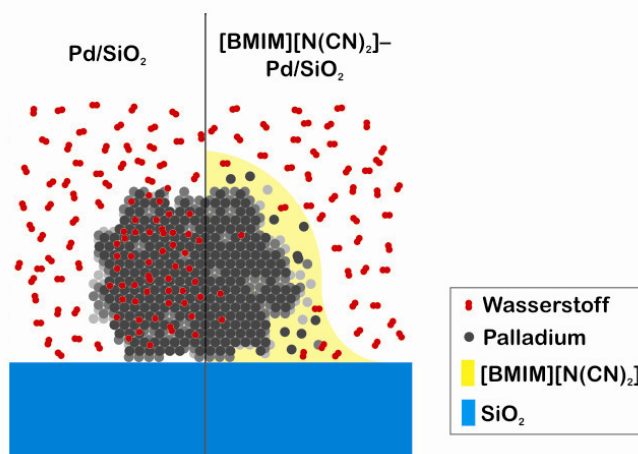


Abbildung 19: Schematische Vorstellung über die Wirkungsweise von $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ auf die Wasserstoffadsorption SiO_2 -geträgerten Palladium-Nanopartikels auf Basis der gegenwärtigen Untersuchungen mittels XPS, H_2 -Pulschemisorption sowie –Kalorimetrie; die Ausbildung einer IL-Schicht um den Nanopartikel herum führt zu einer Abnahme der Wasserstoffadsorption und möglicherweise einem partiellen Ablösen einzelner Palladiumatome.

Ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit stellt zweifelsohne der erstmalige Nachweis einer Promotorwirkung dicyanamidbasierter ionischer Flüssigkeiten auf die Selektivität zugunsten des Primärprodukts Citronellal in der palladiumkatalysierten Citralhydrierung dar, die unter optimierten Reaktionsbedingungen zu einer Eintreppensynthese dieses Stoffes führt und bisher lediglich bezüglich einer Citralhydrierung in ionischen Flüssigkeiten als Volumen-Lösungsmittel festgestellt werden konnte.^{9,10} Gegenüber letztgenanntem Konzept besitzt die Präparation eines SCILL-Katalysators bzw. die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Additive den großen Vorteil auf eine Extraktion des Produktgemischs nach Reaktion verzichten zu können. Des Weiteren führt die Verwendung geringer Mengen ionischer Flüssigkeiten zudem zu einem Preisvorteil und niedrigeren Anschaffungskosten, was im Hinblick auf eine Anwendung in größerem Maßstab von zunehmender Bedeutung ist.

Wie durch Variation mehrerer Verfahrensparameter u. a. Katalysatormasse oder Citralkonzentration gezeigt werden konnte, beruht der selektivitätssteigernde Effekt bezüglich Citronellal ausschließlich auf der Anwendung ionischer Flüssigkeiten, der besonders bei dicyanamidbasierten ionischen Flüssigkeiten stark ausgeprägt ist. Verdeutlicht wird dies zudem durch die kontinuierlichen Versuche im Rieselfilmreaktor, wobei die Raumzeitausbeute an Citronellal erhöht wurde. Vereinzelte Ergebnisse bezüglich der Verwendung von $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ und $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ stehen hingegen im Widerspruch zu bekannten Arbeiten, bei denen ein selektivitätsprägender Einfluss von Mikkola et al. festgestellt wurde.¹⁰⁴ Hierbei erzielt $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ vornehmlich Citronellal bzw. $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ Dihydrocitronellal.¹⁰⁴ Es sei jedoch angemerkt, dass in dieser Untersuchung eine weitaus höhere Citral-Eingangskonzentration von 1,1 anstatt 0,08 mol L⁻¹ und eine niedrigere Betriebstemperatur von 323 K gegenüber mindestens 353 K gewählt wurde.¹⁰⁶ Die veränderten Reaktionsbedingungen können einen förderlichen Einfluss

auf eine bevorzugte Citronellal-Selektivität besitzen. Zudem wurden in deren Arbeiten Selektivitäts-Umsatz-Diagramme, die Unterschiede zwischen Katalysatoreigenschaften illustrativ auf einfache Weise darstellen können, von SILCA- und unbehandelten Katalysator nicht konkret vorgestellt.^{104–112}

Ausgehend von der systematischen Untersuchung des Einflusses ionischer Flüssigkeiten ist es daher gelungen, neben eben erwähnten noch weitere interessante Aspekte zu enthüllen, u. a. die Konkurrenzfähigkeit mit industriellen Katalysatoren oder der Brückenschlag zur homogenen Katalyse. Ersteres zeigt sich darin, dass die Katalysatoraktivität eines in der Hydrierung mit reinem Citral eingesetzten Pd-DCA-SCILL-Katalysators mit bisherigen Systemen bekannt aus der Patentliteratur konkurrieren konnte, obwohl die Selektivität von 80% hinsichtlich einer industriellen Anwendung noch verbesserungswürdig ist. Dennoch konnten in kontinuierlichen Experimenten an Pd-SCILL-Katalysatoren im Rieselfilmreaktor erste respektable Ergebnisse, die bisherige Untersuchungen hinsichtlich ihrer Standzeit, Katalysatorleistung und Raum-Zeit-Ausbeuten übertreffen,^{109,128} erhalten und demzufolge weitergeführt werden.¹²⁹

Im Hinblick auf die Deutung der Resultate aus der Charakterisierung von Pd-DCA-SCILL-Katalysatoren, wobei gar eine Komplexbildung zwischen Palladium und Dicyanamid vermutet wird, konnte der Einsatz ionischer Flüssigkeiten mit nitrilfunktionalisierten Kationen als Modifikator in der palladiumkatalysierten Citralhydrierung einen Fortschritt zur Interpretation liefern. Da im Vergleich zu anderen funktionellen Seitenketten der Kationen ausschließlich die Nitrilgruppe erhöhte Selektivitäten zugunsten Citronellals in der Pd/SiO₂-katalysierten Citralhydrierung aufweist, kann dieser Sachverhalt als eine Komplexbildung des Palladiums durch die Nitrilgruppe aufgefasst werden, wie sie schon analog von Dyson et al.⁷¹ angenommen wurde. Alternativ können daher die eigenen XPS-Untersuchungen auch in der Weise interpretiert werden, dass im Falle von [BMIM][N(CN)₂] sich clusterartige Palladium-Komplexe ligandiert vom Dicyanamidanion aus dem Nanopartikel herauslösen und folglich Kolloide in angenommener IL-Schicht bilden (Abbildung 19 auf Seite 39). Jedenfalls steht in Bezug auf Palladium/Träger-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen zur Diskussion, ob kolloidal gelöstes Palladium die Aktivität hervorruft.¹³⁰ Dieses Phänomen kann zudem mit Palladiumnanopartikel in ionischer Flüssigkeit in Zusammenhang gebracht werden.^{97,98}

Einen weiteren Ansatzpunkt zur Deutung des selektivitätserhöhenden Effekts ionischer Flüssigkeiten in der Citralhydrierung lässt sich bei Satagopan et al. finden, die wässrig-alkalische Lösungen basierend auf Natrium- oder Kaliumhydroxid dem organischen Hydrierungsgemisch zusetzten und eine nahezu quantitative Citronellalbildung mit Palladiumkatalysatoren feststellten.²² Lewis-basische Eigenschaften wurden durch MacFarlane et al. auch bei dicyanamidbasierten ionischen Flüssigkeiten festgestellt, die die Acetylierung einfacher Kohlenhydrate katalysieren können.⁶⁴ Unter der Annahme einer Schichtbildung von

dicyanamidbasierter ionischer Flüssigkeit über dem katalytisch aktiven Palladium könnte die ionische Flüssigkeit eine bevorzugte Diffusion des Citrals gegenüber Citronellals an das Aktivzentrum hervorrufen und einen Einfluss auf das Selektivitätsmuster herkömmlicher Metall/Träger-Katalysatoren bewirken. Dies wird gestützt durch eigene experimentelle Befunde, wonach die Hydrierung von *Citronellal* an einem Pd/C-SCILL-Katalysator gegenüber dem Citral nahezu vollständig inhibiert und extrem niedrige Umsatzgrade des Citronellals zu beobachten sind. Abbildung 20 soll diesen Sachverhalt vereinfacht darstellen, der sich mit der Ad- und Desorption von Citral und seinen Folgeprodukten befasst.

Bezüglich der Adsorptionseigenschaften gegenüber Wasserstoff, wobei eine verminderte Wasserstoffaufnahme bei SCILL-Katalysatoren bestimmt wurde, kann die erhöhte Selektivität zu Citronellal dahingehend interpretiert werden, dass die geringere Wasserstoffverfügbarkeit am Palladium eine Überhydrierung verhindert.

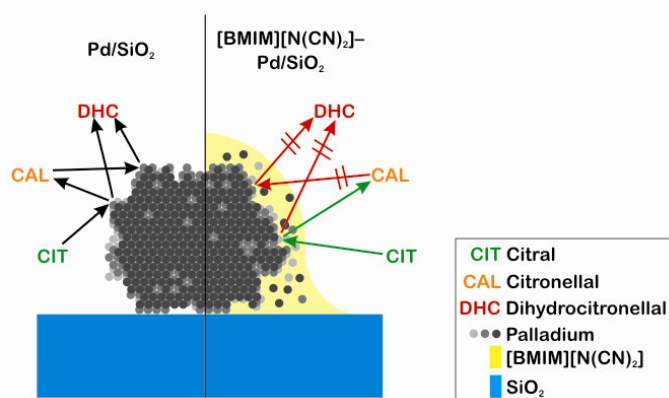


Abbildung 20: Schematische Vorstellung über den Einfluss dicyanamidbasierter ionischer Flüssigkeiten auf den Ad- und Desorptionsmechanismus des Citrals und dessen Folgeprodukte an einem SiO₂-geträgerten Palladium-Nanopartikel, der Einfachheit halber wurde auf Strukturformeln verzichtet.

Bereits in den 1980er Jahren konnte van Bekkum et al. zeigen, dass die Modifikation eines geträgerten Palladiumkatalysators mit sauren oder alkalischen Medien zu selektiven Katalysatoren in der Phenol- und Benzolhydrierung führen kann.¹³¹ Dieses Prinzip liegt auch in der industriell betriebenen selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen, bekannt auch als *Asahi*-Prozess, zugrunde, wobei die Zugabe von wässrigem Zinksulfat und weiteren Zusätzen den Ruthenium/Träger-Katalysator in seinen Selektivitätseigenschaften hinsichtlich Cyclohexen verbessert.¹³² Eigene Untersuchungen zur Lage des Verteilungsgleichgewichts ermittelt durch Extraktion einer in *n*-Hexan verdünnten Citral- bzw. Citronellallösung mit ionischen Flüssigkeiten belegten eine höhere Löslichkeit des Citrals im Vergleich zu Citronellal.¹¹⁷ Jess et al. hatten in ihren Studien ebenfalls angemerkt,^{6,7} dass das umzusetzende Cyclooctadien ein gegenüber Cycloocten sich in der untersuchten ionischen Flüssigkeit weitaus besser löst und, wenn auch lediglich in geringem Maße, sich positiv auf eine Selektivitätssteigerung aus-

wirken kann. Dies wurde seitens der Autoren als *physikalischer Lösungsmittelleffekt* bezeichnet und soll neben der *co-katalytischen* Wirkung der ionischen Flüssigkeit maßgeblich für die Selektivitätsverbesserung verantwortlich sein.^{6,7}

Entgegen der veröffentlichten Interpretation aus dem Frühstadium dieser Arbeit, wonach dicyanamidbasierte ionische Flüssigkeiten als Co-Katalysator für die Citralhydrierung fungieren, sollte in Anbetracht des aktuellen Wissensstands eher von einer Modifikatorwirkung gesprochen werden, um Befunde aus der rutheniumkatalysierten Citralhydrierung mit $[\text{NTf}_2]^-$ basierten ionischen Flüssigkeiten als Additiven ebenfalls zu berücksichtigen. Anhand der site-time-yield konnte dabei festgestellt werden, dass unter den angewendeten Reaktionsbedingungen vornehmlich die unerwünschte Reaktion zu Citronellal gegenüber der Hydrierung zu Geraniol und Nerol unterbunden wird. Wenn auch eine sorgfältig und detaillierte Untersuchung dieses ebenfalls interessanten Katalysatorsystems den Rahmen dieser Arbeit überstiegen hätte, so lässt sich der dabei beobachtete Selektivitätseffekt durchaus mit den Annahmen aus der palladiumkatalysierten Citralhydrierung interpretieren. Ebenso wie bei Palladium sind die ionischen Flüssigkeiten auch bei Ruthenium im Stande, womöglich einerseits über einen elektronischen Effekt mit der Rutheniumoberfläche wechselzuwirken oder als basisches Additiv zu agieren. Dieser Sachverhalt hat eine Selektivitätsverschiebung zugunsten der ungesättigten Alkohole zur Folge.

Obwohl eine Zersetzung bei 373 K eines $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ -Ru/ Al_2O_3 -SCILL-Katalysators in Anwesenheit von Citral mittels differentieller Kalorimetrie nicht festgestellt werden konnte,¹⁰ scheinen sich dicyanamidbasierte ionische Flüssigkeiten bei höherer Betriebstemperatur nicht besonders zu eignen. Dies führt in der Citralhydrierung an Ru/ Al_2O_3 gegenüber $[\text{NTf}_2]^-$ basierten ionischen Flüssigkeiten zu einem vergiftenden Effekt, der neben des Umsatzgrads auch die Selektivität zu den ungesättigten Alkoholen mindert. Aufgrund des von MacFarlane et al. postulierten basischen Charakters von $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$ ⁶⁵ kann anhand vorliegender Untersuchungen vermutet werden, dass die höheren Betriebstemperaturen Nebenreaktionen abseits der Hydrierung von Doppelbindungen ermöglichen können. Beispielsweise kann es bei den vorliegenden Betriebstemperaturen zu einer Bildung von Citraldimeren durch aldol-ähnliche Kondensationen oder zu einer Spaltung des Citrals in Methylheptenon und Acetaldehyd, wie sie Tiemann bereits 1899 gezeigt hat,¹³³ kommen. Ein entsprechender Nachweis genannter Produkte könnten GC-MS-Untersuchungen liefern.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss ionischer Flüssigkeiten, worunter Salze mit einem Schmelzpunkt unter 373 K zu verstehen sind, auf ihre Eigenschaften als Modifikatoren in der Palladium/Träger-katalysierten Flüssigphasenhydrierung des α,β -ungesättigten Aldehyds Citral (3,7-Dimethyl-2,6-octadialanal) untersucht. Der unter den angewendeten Reaktionsbedingungen im diskontinuierlichen Rührautoklaven (323 K, 1–2 MPa H_2 , 1,1 mol L⁻¹ Citral in *n*-Hexan, 1200 min⁻¹, 6 h) gebildete partiell ungesättigte Aldehyd Citronellal (3,7-Dimethyl-6-octenal) wird üblicherweise in einer Folgehydrierung zum gesättigten Aldehyd Dihydrocitronellal (3,7-Dimethyloctanal) weiter umgesetzt, wenn beispielsweise Pd/SiO₂ oder Pd/C (200–250 mg, 5–10 Ma.-% Pd) als Katalysator fungieren. Als Maß für die katalytischen Eigenschaften wurden Umsatz und Produkt-Selektivitäten durch gaschromatographische Analyse (HP 6890) unter Einsatz von *n*-Tetradecan als internen Standard bestimmt. Über eine incipient-wetness-Methode wurden Metall/Träger-Katalysatoren (Pd/SiO₂ bzw. Pd/C) mit einer Reihe ionischer Flüssigkeiten (u. a. [BMIM][NTf₂], [BMIM][N(CN)₂]) zum entsprechenden SCILL-Katalysator (*Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*) modifiziert, welche in der Citralhydrierung eine drastisch erhöhte Citronellalselektivität im Vergleich zu unmodifizierten Katalysatoren bei gleichen Umsätzen aufweisen. Speziell die Anwendung dicyanamidbasierter ([N(CN)₂]⁻) ionischer Flüssigkeiten ermöglicht eine gezielte heterogen katalysierte Synthese von Citronellal aus Citral, selbst bei quantitativen Citralumsätzen beträgt die Selektivität zu Citronellal unter optimierten Reaktionsbedingungen bei nahezu 100%, sodass erstmals eine Eintopfsynthese gelang (Abbildung 21).

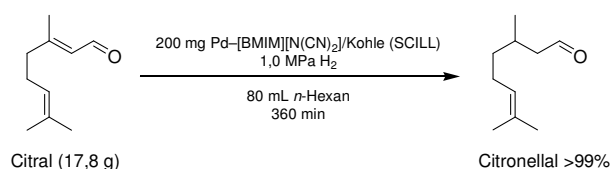


Abbildung 21: One-Pot-Produktion von Citronellal durch palladiumkatalysierte Citral-Hydrierung unter Zugabe von [BMIM][N(CN)₂] als Katalysator-Beschichtung.

SCILL-Palladium/Kohle-katalysierte Versuche mit Citronellal als Edukt führen zu der Annahme, dass der promotierende Effekt dicyanamidbasierter ionischer Flüssigkeiten gegenüber der Selektivität zu Citronellal in der Citralhydrierung durch eine Inhibierung der Folgehydrierung zu begründen ist. Zum näheren Verständnis des erstmalig aufgezeigten promotierenden Effekts dicyanamidbasierter ionischer Flüssigkeiten in Selektivhydrierungen wurden die präparierten Pd-SCILL-Katalysatoren einer systematischen Charakterisierung mittels ICP-OES, Stickstoffphysisorption, CO-Pulschemisorption, IR-, Röntgenabsorptions- (XAS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) unterzogen, wobei speziell die Wechselwirkung der ionischen Flüssigkeit mit Wasserstoff durch Pulschemisorption und Adsorptionskalorimetrie un-

tersucht wurde. IR-spektroskopische Studien an dicyanamidbasierten SCILL-Pd/SiO₂-Katalysatoren deuten auf eine Wechselwirkung der ionischen Flüssigkeit mit Palladium hin, was eine Blauverschiebung der Nitrilschwingungen des Dicyanamidanions um 15 cm⁻¹ zur Folge hat und als Adsorbatbildung interpretiert werden kann. Dies wird durch XPS-Studien gestützt, die höher oxidierte Palladiumspezies in Anwesenheit von [BMIM][N(CN)₂] erkennen lassen und als Komplexbildung zwischen den genannten verstanden werden kann. Der Einsatz funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten führte ausschließlich bei Einführung einer Nitrilgruppe zu einer Selektivitätserhöhung zu Citronellal bei vergleichbaren Umsätzen in der Pd/C-katalysierten Citralhydrierung und untermauert das Vorliegen einer engen Wechselwirkung zwischen ionischer Flüssigkeit und Palladium. Ferner wird durch Beschichtung mit ionischer Flüssigkeit die Partikelgröße des Stammkatalysators nicht wesentlich beeinflusst, wie XANES/EXAFS-Messungen bestätigen. Wasserstoff-Puls-Chemisorption sowie differentielle Kalorimetrie zeigen eine verminderte Wasserstoffaufnahme sowie freigesetzte Adsorptionswärme unter Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten über Pd/SiO₂ auf und lassen die Vermutung zu, dass ionische Flüssigkeiten die Oberfläche der Palladiumnanopartikel bedecken. Dies kann als Ligandeneffekt im Sinne der Addition eines Zweitmetalls beschrieben werden. Unter Einbezug der ermittelten Verteilungsgleichgewichte des Citrals bzw. Citronellals zwischen dem Lösungsmittel *n*-Hexan und ionischer Flüssigkeit kann der promotierende Effekt dicyanamidbasierter ionischer Flüssigkeiten als eine Beeinflussung der Reaktandadsorption verstanden werden, indem das gebildete Citronellal aufgrund der geringen Löslichkeit in der ionischen Flüssigkeit rasch vom Aktivzentrum desorbiert und für die Folgehydrierung nicht erneut adsorbiert werden kann. Hydrierexperimente unter Zugabe ionischer Flüssigkeiten zur Citrallösung als Additiv führen zu einer Bildung eines SCILL-Katalysators während der Reaktion, der bei ausreichender Masse an ionischer Flüssigkeit ebenfalls sehr hohe Citronellalselektivitäten hervorruft und demzufolge die Versuchsdurchführung vereinfacht. Des Weiteren konnte durch Einsatz von Ruthenium als Aktivmetall, das eine Hydrierung zu den ungesättigten Alkoholen Geraniol und Nerol gestattet, eine deutliche Abnahme der aktivzentrenbezogene Ausbeute (engl. *site-time-yield*) zu Citronellal aufgezeigt werden, die maßgeblich zur erhöhten Selektivität zu Geraniol und Nerol in Anwesenheit [NTf₂]⁻ basierter ionischen Flüssigkeiten als Additiv beiträgt. Schließlich ist es erstmalig in Bezug auf ionische Flüssigkeiten für Metall/Träger-Katalysatoren gelungen, eine vollständige Selektivität zugunsten eines Wunschprodukts zu erzielen. In Folge dessen sind quantitative Synthesen ungesättigter Verbindungen realisierbar. Vor dem Hintergrund bekannter selektiver Hydrierkatalysatoren wie z. B. Schlenkatalysatoren könnte dieses Konzept auch Einzug in andere technisch relevante Hydrierungen halten.

Literaturverweise

- (1) G. Ertl, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 423-433.
- (2) G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1258-1266.
- (3) P. Claus, Skript zur Ringvorlesung „Katalyse“ des Südwestdeutschen Katalyselehrverbunds im Kompetenznetzwerk Katalyse (CoNeCat), **2004**.
- (4) R. Adams, B. S. Garvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 477-482.
- (5) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- (6) U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, 79, 807-819.
- (7) U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, 30, 985-994.
- (8) U. Kernchen, *Verbesserung der Selektivität fester Katalysatoren durch die Beschichtung mit ionischen Flüssigkeiten - Untersuchungen am Beispiel der Hydrierung von Cyclooctadien*, Dissertation, Universität Bayreuth, **2008**.
- (9) K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, D. W. Rooney, *Green Chem.* **2003**, 5, 448-453.
- (10) M. Steffan, *Heterogen katalysierte Selektivhydrierung von Citral in der Flüssigphase*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- (11) BASF SE, Bericht **2008**, S. 65; Abruf am 18.01.2010 der Website:
http://bericht.basf.com/2008/de/serviceseiten/downloads/files/BASF_Bericht_2008.pdf
- (12) H. Beyer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Aufl., Hirzel, Leipzig, **1998**, S. 712f..
- (13) P. Claus, *Top. Catal.* **1998**, 5, 51-62.
- (14) P. Claus, Y. Önal in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Kapitel 14.10.3: Regioselective Hydrogenations* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 3308-3329.
- (15) P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, 40, 81-126.
- (16) P. Mäki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Appl. Catal., A* **2005**, 292, 1-49.
- (17) Sicherheitsdatenblatt vom 14.11.2006 für Citral (*Gemisch der cis- und trans-Isomeren zur Synthese*, Art.-Nr. 802489, Merck KGaA, Darmstadt.
- (18) U. K. Singh, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2001**, 199, 73-84.
- (19) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 542-553
- (20) L. Pauling, *Proc. R. Soc. London, Sect. A* **1949**, 196, 343-362.
- (21) M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano, *J. Catal.* **1997**, 172, 46-54.
- (22) V. Satagopan, S. B. Chandalia, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1994**, 59, 257-263.
- (23) M. Burgener, R. Furrer, T. Mallat, A. Baiker, *Appl. Catal., A* **2004**, 268, 1-8.
- (24) M. Burgener, R. Wirz, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2004**, 228, 152-161.
- (25) S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Catal. Lett.* **1993**, 18, 349-355.

-
- (26) G. Neri, L. Mercadante, A. Donato, A. M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 379-386.
- (27) L. Mercadante, G. Neri, C. Milone, A. Donato, S. Galvagno, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *105*, 93-101.
- (28) B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, P. Wang, I. Rodriguez-Ramos, *J. Catal.* **2001**, *204*, 450-459.
- (29) J. Alvarez-Rodriguez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, A. Arcoya-Martin, *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 302-309.
- (30) D. Manikandan, D. Divakar, T. Sivakumar, *Catal. Lett.* **2008**, *123*, 107-114.
- (31) B. Didillon, J.-P. Candy, J.-M. Bassett, J.-P. Bournonville (Institut Francais du Petrole), US 5 114 882, **1992**.
- (32) M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *78*, 923-930.
- (33) M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 481-486.
- (34) A. Brandner, *Hydrierung von Citral an Ni-Sn-Trägerkatalysatoren und deren Charakterisierung*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2006**.
- (35) J. Arras, *Citralhydrierung mit Metallkolloiden und Metall/Trägerkatalysatoren in organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2007**.
- (36) F.-J. Bröcker, G. Kaibel, W. Aquila, H. Fuchs, G. Wegner, M. Stroeze (BASF AG), EP 0 947 493 B1, **2002**.
- (37) H.-G. Göbbel, G. Wegner, H. Fuchs, S. Unverricht, A. Salden (BASF AG), WO 2004/007414 A1, **2004**.
- (38) M. Horner, M. Irgang (BASF AG), EP 0 071 787 A2, **1983**.
- (39) M. Haake, T. Gerlach, F. Funke (BASF AG), DE 101 60 141 A1, **2003**.
- (40) G. Kaibel, F.-J. Bröcker, M. Stroeze (BASF AG), EP 0 798 039 B2, **2008**.
- (41) R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399-2407.
- (42) C. M. Gordon, *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 101-117.
- (43) D. J. Cole-Hamilton, *Science* **2003**, *299*, 1702-1706.
- (44) T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459-2477.
- (45) V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615-2665.
- (46) H. Olivier-Bourbigou in *Multiphase Homogeneous Catalysis, Vol. 2, Kapitel 5: Catalysis in Nonaqueous Ionic Liquids (ILs)* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt), 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 405-603.
- (47) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal., A* **2010**, *373*, 1-56.
- (48) P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 1800.
- (49) *The Handbook of Ionic Liquids: Synthesis and Characterization* (Hrsg: K. Seddon), 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **2010**.
- (50) *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* (Hrsg: H. Ohno), 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **2005**.

-
- (51) *Electrodeposition from Ionic Liquids* (Hrsg.: F. Endres, D. MacFarlane, A. Abbott), 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- (52) J. E. Bara, D. E. Camper, D. L. Gin, R. D. Noble, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 152-159.
- (53) A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, M. P. Staiger, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6712-6728.
- (54) F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2590-2599.
- (55) X. Han, D. W. Armstrong, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1079-1086.
- (56) F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2757-2785.
- (57) P. Claus, G. H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *78*, 991-1012.
- (58) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974-4975.
- (59) R. P. Swatloski, R. D. Rogers, J. D. Holbrey (The University of Alabama, PG Research Foundation Inc.), WO 03/029329 A2, **2003**.
- (60) R. Rinaldi, R. Palkovits, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8167-8170.
- (61) F. Schüth, R. Rinaldi (Studiengesellschaft Kohle mbH), DE 10 2008 014 735 A1, **2008**.
- (62) M. Volland, V. Seitz, M. Maase, M. Flores, R. Papp, K. Massonne, V. Stegmann, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, M. Becker, O. Huttenloh (BASF AG), WO 03/062251 A1, **2003**.
- (63) D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.* **2001**, 1430-1431.
- (64) S. A. Forsyth, D. R. MacFarlane, R. J. Thomson, M. von Itzstein, *Chem. Commun.* **2002**, 714-715.
- (65) D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, M. Forsyth, *Chem. Commun.* **2006**, 1905-1917.
- (66) Z. Fei, T. J. Geldbach, D. Zhao, P. J. Dyson, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2122-2130.
- (67) K.-S. Kim, D. Dembereinyamba, H. Lee, *Langmuir* **2004**, *20*, 556-560.
- (68) D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15876-15882.
- (69) K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, S. E. J. McMath (The Queen's University of Belfast), WO 02/094740 A2, **2002**.
- (70) J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7315-7320.
- (71) P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. A. Ohlin, J. Vallance, T. Welton, *Chem. Commun.* **2003**, *19*, 2418-2419.
- (72) B. Cornils, *Org. Process Res. Dev.* **1998**, *2*, 121-127.
- (73) Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2941-2943.
- (74) J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature* **1989**, *339*, 454-455.
- (75) A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Catal. Lett.* **2003**, *90*, 149-153.
- (76) P. Wasserscheid, A. Riisager, R. van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2003**, *219*, 452-455.
- (77) P. Wasserscheid, A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 826-830.

-
- (78) M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474-1497.
- (79) M. Haumann, M. Jakuttis, S. Werner, P. Wasserscheid, *J. Catal.* **2009**, *263*, 321-327.
- (80) C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* **2002**, 3010-3011.
- (81) C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932-12933.
- (82) C. P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 50-56.
- (83) A. Riisager, B. Jorgensen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Chem. Commun.* **2006**, 994-996.
- (84) E. Kuhlmann, M. Haumann, A. Jess, A. Seeberger, P. Wasserscheid, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 969-977.
- (85) J. Joni, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 423-431.
- (86) J. Joni, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Appl. Catal., A* **2010**, *372*, 8-15.
- (87) U. Hintermair, T. Höfener, G. Francio, W. Leitner, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, *81*, 1040.
- (88) D. Chen, M. Schmidtkamp, G. Francio, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7449-7451.
- (89) V. Cimpeanu, M. Kocevar, V. I. Parvulescu, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1105-1108.
- (90) A. Bösmann, G. Francio, E. Janssen, M. Solinas, W. Leitner, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2769-2771.
- (91) F. Zares, L. Greiner, P. S. Schulz, A. Lapkin, W. Leitner, *Chem. Commun.* **2008**, 79-81.
- (92) W. Leitner, N. Theyssen, Z. Hou, K. Kottsieber, M. Solinas, D. Giunta (Boehringer Ingelheim Pharma), WO 2006/075021 A1, **2006**.
- (93) M. T. Reetz, W. Wiesenhofer, G. Francio, W. Leitner, *Chem. Commun.* **2002**, 992-993.
- (94) G. Francio, J. Klankermayer, W. Leitner, M. Schmidtkamp, D. Chen (Rheinisch-Westfälische Hochschule Aachen), DE 10 2007 040 333 A1, **2007**.
- (95) J. Huang, T. Jiang, H. Gao, B. Han, Z. Liu, W. Wu, Y. Chang, G. Zhao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1421-1423.
- (96) J. Huang, T. Jiang, B. Han, H. Gao, Y. Chang, G. Zhao, W. Wu, *Chem. Commun.* **2003**, 1654-1655.
- (97) C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3298-3299.
- (98) K. Anderson, S. C. Cortinas Fernandez, C. Hardacre, P. C. Marr, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 73-76.
- (99) L. M. Rossi, G. Machado, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Catal. Lett.* **2004**, *92*, 149-155.
- (100) E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734-3740.
- (101) M. H. G. Precht, M. Scariot, J. D. Scholten, G. Machado, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8995-9001.
- (102) A. Jess, W. Korth, B. Etzold (Süd-Chemie AG), DE 10 2006 0919 460 A1, **2007**.

-
- (103) M. Ruta, G. Laurenczy, P. J. Dyson, L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17814-17819.
- (104) J.-P. Mikkola, P. Virtanen, H. Karhu, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Green Chem.* **2006**, *8*, 197-205.
- (105) J.-P. T. Mikkola, P. P. Virtanen, K. Kordas, H. Karhu, T. O. Salmi, *Appl. Catal., A* **2007**, *328*, 68-76.
- (106) P. Virtanen, H. Karhu, K. Kordas, J.-P. Mikkola, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 3660-3671.
- (107) A. Berger, R. F. de Souza, M. R. Delgado, J. Dupont, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1825-1828.
- (108) P. Virtanen, J.-P. Mikkola, T. Salmi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 9022-9031.
- (109) P. Virtanen, J.-P. Mikkola, E. Toukoniiitty, H. Karhu, K. Kordas, K. Eränen, J. Wärna, T. Salmi, *Catal. Today* **2009**, *147S*, S144-S148.
- (110) J.-P. Mikkola, J. Wärna, P. Virtanen, T. Salmi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 3932-3940.
- (111) P. Virtanen, T. Salmi, J.-P. Mikkola, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10355-10342.
- (112) P. Virtanen, H. Karhu, G. Toth, K. Kordas, J.-P. Mikkola, *J. Catal.* **2009**, *263*, 209-219.
- (113) R. Knapp, A. Jentys, J. A. Lercher, *Green Chem.* **2009**, *11*, 656-661.
- (114) B. J. Schichtel, *Hydrierung von Isomaltulose und Fructose an Ruthenium-Träger-Katalysatoren im Batch- und Trickle-Bed-Reaktor*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2009**, S. 25f. und S. 107.
- (115) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- (116) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373-380.
- (117) D. Ruppert, *Einfluss ionischer Flüssigkeiten in der Selektivhydrierung von Citral an Metall/Träger-Katalysatoren*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- (118) E. Paki, *Charakterisierung von Edelmetallkatalysatoren mittels H₂-Chemisorption, temperaturprogrammierter Reduktion und Mikrokalorimetrie*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- (119) H. Köhler, M. Jeschke, H. Wusterhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *549*, 199-203.
- (120) NIST Datenbank für XP-Spektren, Abruf der Webseite am 19.01.2010:
<http://srdata.nist.gov/xps/>
- (121) Z. Hou, N. Theyssen, A. Brinkmann, K. V. Klementiev, W. Grünert, M. Bühl, W. Schmidt, B. Spliethoff, B. Tesche, C. Weidenthaler, W. Leitner, *J. Catal.* **2008**, *258*, 315-323.
- (122) G. Bergeret, P. Gallezot in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Kapitel 3.1.2: Particle Size and Dispersion Measurements* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 738-765.
- (123) C. A. Ohlin, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Commun.* **2004**, 1070-1071.
- (124) V. Ponec, G. C. Bond in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 95: Catalysis by Metals and Alloys, Kapitel 8: Adsorption on Alloys* (Advisory Eds.: B. Delmon, J. T. Yates), Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 393-435.
- (125) V. Ponec, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1972**, *24*, 250-261.
- (126) Y. Soma-Noto, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1974**, *34*, 162-165.

-
- (127) F. B. Passos, M. Schmal, M. A. Vannice, *J. Catal.* **1996**, *160*, 106-117.
- (128) S. Recchia, C. Dossi, N. Poli, A. Fusi, L. Sordelli, R. Psaro, *J. Catal.* **1999**, *184*, 1-4.
- (129) N. Wörz, J. Arras, P. Claus, *Appl. Catal., A* **2010**, in Revision.
- (130) K. Köhler, W. Kleist, S. S. Pröckl, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1876-1883.
- (131) A. A. Wismeijer, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 129-136.
- (132) K. Yamashita, H. Obana, I. Katsuta (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), EP 0 552 809 A1, **1993**.
- (133) F. Tiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 107-115.

Anhang

Tabelle A.1: Verwendete Gaschromatographie-Methode (*CITR-07.M*) zur Analyse der Stoffzusammensetzung am Gaschromatographen HP 6890 der Firma Agilent.

Ofen	
Starttemperatur [°C]	85
Heizrate [K/min]	5
Endtemperatur [°C]	175
Split-Einlaß	
Temperatur [°C]	250
Druck [bar]	1,569
Split-Verhältnis	25:1
Split-Fluss [mL min ⁻¹]	50
Gesamt-Fluss [mL min ⁻¹]	54,6
Eluens	Helium
Stationäre Phase	
Kapillarsäule	Agilent J&W, DB-WAX
Länge [m]	30
Durchmesser [μm]	250
Filmdicke [μm]	0,25
Eluens-Fluss [mL min ⁻¹]	2
Druck [bar]	1,569
Durchschnittsgeschwindigkeit [cm s ⁻¹]	43
Flammenionisationsdetektor	
Temperatur [°C]	250
Wasserstoff-Fluss [mL min ⁻¹]	40
Luft-Fluss [mL min ⁻¹]	400
Fluss incl. Makeup [mL min ⁻¹]	25
Makeup-Gas	Helium
Injektor mit automatischer Probenaufgabe	
Injektionsvolumen [μL]	0,5
Spritzenvolumen [μL]	5

Tabelle A.2: SCILL-Katalysatoren auf Basis Pd/SiO₂ und die entsprechenden eigenen Publikationen.

	IL	Kürzel	m_{IL} [g]	Pd/SiO ₂ -	m_{Kat} [g]	V_{Aceton} [mL]	$w_{\text{IL,theo}}$ [%]	Lit.
1	[BMIM][NTf ₂]	JA-S-08	0,2	A	1	2	17	I
2	[BMIM][PF ₆]	JA-S-10	0,2	A	1	2	17	I
3	[BMPL][NTf ₂]	JA-S-12	0,2	A	1	2	17	I,II
4	–	JA-S-17	–	A	0,5	2	–	I
5	[BMIM][NTf ₂]	JA-S-18	0,13	A	0,5	2	21	I
6	[BMIM][NTf ₂]	JA-S-19	0,25	A	0,5	2	33	I
7	[BMIM][NTf ₂]	JA-S-20	0,5	A	0,5	2	50	I
8	[BMIM][N(CN) ₂]	YS-01	0,3	A	0,3	2	50	II
9	[BMIM][N(CN) ₂]	YS-02	0,15	A	0,3	2	33	II
11	[BMIM][N(CN) ₂]	YS-06	0,11	B	1	2	10	III
12	[B3MPYR][N(CN) ₂]	YS-07	0,15	B	0,3	2	33	III
13	[B3MPYR][N(CN) ₂]	YS-08	0,04	B	0,3	2	12	III
14	[BMIM][N(CN) ₂]	YS-10	10	C	10	40	50	III
15	[BMPL][N(CN) ₂]	JN-21	0,3	D	1	3	23	III
16	[BMPL][N(CN) ₂]	JN-22	0,1	D	1	3	9	III
17	[BMPL][N(CN) ₂]	JN-23	1	D	1	3	50	III
18	[BMIM][N(CN) ₂]	EP-1	0,05	D	0,5	2	9	VI
19	[BMIM][N(CN) ₂]	EP-2	0,25	D	0,5	2	33	VI
20	[BMIM][N(CN) ₂]	EP-3	0,5	D	0,5	2	50	VI
21	[BMIM][NTf ₂]	EP-4	0,05	D	0,5	2	9	VI
22	[BMIM][NTf ₂]	EP-5	0,25	D	0,5	2	33	VI
23	[BMIM][NTf ₂]	EP-6	0,5	D	0,5	2	50	VI
24	[BMIM][N(CN) ₂]	EP-7	0,3	D	0,3	1,5	50	VI
25	[BMIM][NTf ₂]	EP-8	0,3	D	0,3	1,5	50	VI
26	[N(o)3m][NTf ₂]	EP-9	0,08	D	0,04	0,3	33	VI
27	[BMPL][NTf ₂]	EP-10	0,08	D	0,04	0,3	33	VI
28	[BMPL][N(CN) ₂]	EP-11	0,09	D	0,044	0,3	33	VI
29	[BMPL][N(CN) ₂]	EP-12	0,08	D	0,08	0,3	49	VI
30	[EMIM][OAc]	EP-13	0,08	D	0,04	0,2	33	VI
31	[B3MPYR][N(CN) ₂]	EP-14	0,08	D	0,04	0,3	34	VI
32	[M(CN)MIM][NTf ₂]	EP-15	0,08	D	0,04	0,3	33	VI

Tabelle A.3: SCILL-Katalysatoren auf Basis Pd/C und die entsprechenden eigenen Publikationen.

	IL	Kürzel	m_{IL} [g]	m_{Kat} [g]	V_{Aceton} [mL]	$w_{\text{IL,theo}}$ [%]	Lit.
1	[BMIM][N(CN) ₂]	YS-03	1,0	0,5	2	33	I,V
2	[M(CN)MIM][NTf ₂]	JN-12	0,83	0,5	1,5	62	V
3	[M(CN)MPL][NTf ₂]	JN-13	0,83	0,5	1	62	V
4	[M(CN)MMO][NTf ₂]	JN-14	0,83	0,5	0,75	62	V

Tabelle A.4: SCILL-Katalysatoren auf Basis Ru/Al₂O₃-B, $m_{\text{Ru/Al}_2\text{O}_3} = 1 \text{ g}$, $V_{\text{Aceton}} = 2 \text{ mL}$ und die entsprechenden eigenen Publikationen.

	IL	Kürzel	m_{IL} [g]	$w_{\text{IL,theo}}$ [%]	Lit.
1	–	JA-S-13	–	–	I
2	[BMIM][NTf ₂]	JA-S-14	0,21	17	I
3	[BMPL][NTf ₂]	JA-S-16	0,24	19	I

Tabelle A.5: Überblick aller eigenen publizierten Experimente im Batchreaktor incl. der internen Versuchsnr., I = VDI-Berichte, II = Chem. Commun., III = Green Chem., IV = Appl. Catal., A, V = Chem. Ing. Tech..

	Lit.	S.	Stelle	Metall/Träger	IL		V-
1	I	112	Fig. 3	Pd/SiO ₂	[BMIM][NTf ₂]	SCILL	328
2	I	112	Fig. 3	Pd/SiO ₂	[BMIM][PF ₆]	SCILL	330
3	I	112	Fig. 3	Pd/SiO ₂	[BMPL][NTf ₂]	SCILL	332
4	I	112	Fig. 3	Pd/SiO ₂	–	–	333
5	I	113	Tab. 1	Ru/Al ₂ O ₃	–	–	341
6	I	113	Tab. 1	Ru/Al ₂ O ₃	[BMIM][NTf ₂]	SCILL	342
7	I	113	Tab. 1	Ru/Al ₂ O ₃	[BMPL][NTf ₂]	SCILL	344
8	I	113	Fig. 4	Pd/SiO ₂	–	–	346
9	I	113	Fig. 4	Pd/SiO ₂	[BMIM][NTf ₂]	SCILL	347
10	I	113	Fig. 4	Pd/SiO ₂	[BMIM][NTf ₂]	SCILL	348
11	I	113	Fig. 4	Pd/SiO ₂	[BMIM][NTf ₂]	SCILL	349
12	II	4059	Text	Pd/SiO ₂	[BMPL][NTf ₂]	SCILL	332
13	II	4059	Fig. 1, Tab. 2	Pd/SiO ₂	–	–	353
14	II	4059	Tab. 1	Pd/C	[BMIM][N(CN) ₂]	Additiv	355
15	II	4059	Tab. 1	Pd/C	–	–	356
16	II	4059	Tab. 1	Pd/C	[BMIM][N(CN) ₂]	SCILL	357
17	II	4059	Tab. 2	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	SCILL	358
18	II	4059	Tab. 2	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	SCILL	359
19	II	4059	Text	Pd/C	[BMIM][N(CN) ₂]	SCILL	360
20	II	4059	Text	Pd/C	–	–	361
21	II	4059	Fig. 1	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	Additiv	364
22	II	4059	Fig. 1	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	Additiv	371
23	II	4059	Fig. 1	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	Additiv	377
24	II	SI	Fig. S2	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	SCILL	389
25	II	SI	Fig. S2	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	SCILL	391
26	III	721	Tab. 6	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	SCILL	367
27	III	720	Tab. 4	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	Additiv	369
28	III	720	Tab. 4	Pd/SiO ₂	–	–	370
29	III	720	Tab. 4, Fig. 3	Pd/SiO ₂	–	–	372
30	III	720	Tab. 4, Fig. 3	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	Additiv	373

31	III	720	Tab. 4, Fig. 3	Pd/SiO ₂	–	–	374
32	III	720	Tab. 4, Fig. 3	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	Additiv	375
33	III	721	Tab. 6	Pd/SiO ₂	[B3MPYR][N(CN) ₂]	SCILL	383
34	III	721	Tab. 6	Pd/SiO ₂	[B3MPYR][N(CN) ₂]	SCILL	384
35	III	720	Tab. 4	Pd/SiO ₂	–	–	385
36	III	720	Tab. 4	Pd/SiO ₂	[BMIM][N(CN) ₂]	Additiv	386
37	III	721	Tab. 5, Fig. 5	Pd/Polyanilin	–	–	387
38	III	721	Tab. 5, Fig. 4	Pd/Polyanilin	[BMIM][N(CN) ₂]	Additiv	388
39	III	721	Tab. 6	Pd/SiO ₂	[BMPL][N(CN) ₂]	SCILL	444
40	III	721	Tab. 6	Pd/SiO ₂	[BMPL][N(CN) ₂]	SCILL	445
41	IV		Tab. 2-3, Fig. 2-4	Ru/Al ₂ O ₃	[BMIM][NTf ₂]	Additiv	414
42	IV		Tab. 2-3, Fig. 2-4	Ru/Al ₂ O ₃	[HMIM][NTf ₂]	Additiv	415
43	IV		Tab. 2-3, Fig. 2-4	Ru/Al ₂ O ₃	[BMIM][NTf ₂]	Additiv	416
44	IV		Tab. 2-3, Fig. 2-4	Ru/Al ₂ O ₃	–	–	417
45	V		Abb. 1	Pd/C	–	–	356
46	V		Abb. 1	Pd/C	[M(CN)MIM][NTf ₂]	SCILL	439
47	V		Abb. 1	Pd/C	[M(CN)MPL][NTf ₂]	SCILL	440
48	V		Abb. 1	Pd/C	[M(CN)MMO][NTf ₂]	SCILL	441

8 Kumulativer Teil

Jürgen Arras, Martin Steffan, Peter Claus,
„Hydrogenation of Citral using Ionic Liquids as Bulk Solvents or as Supported
Ionic Liquid Layers“
in *VDI-Berichte Nr. 2039*, VDI-Verlag, Düsseldorf, **2008**, S. 109-114,
(ISBN: 978-3-18-092039-9).

Hydrogenation of Citral using Ionic Liquids as Bulk Solvents or as Supported Ionic Liquid Layers

J. Arras, M. Steffan and P. Claus

Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut/Technische Chemie II, D-64287 Darmstadt, Tel. +49 6151 16 5369, Fax +49 6151 16 4788, E-mail claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de

Abstract

In recent years, the use of ionic liquids (ILs) as alternative solvents is a field of growing interest in academic research and industry, respectively. One of the most outstanding properties of ILs, which consists solely of ions, is their non-volatility. By varying the ions, different properties (e. g. polarity, solubility, thermal stability, etc.) are adjustable and because of that reason they are designated as “designer solvents”. In the field of heterogeneous catalysis – especially selective hydrogenations – ILs as solvents are rather unknown. The question is: Do they have any influence on activity and/or selectivity in a catalyzed process? For this reason, we investigate the hydrogenation of the α,β -unsaturated aldehyde citral (Fig. 1) with its three functionalities ($C=O$ and two $C=C$ bonds) with ILs as bulk solvent and as supported ionic liquid layers. We chose common group VIII metals, i. e. ruthenium and palladium, which are well known to be active in this kind of reaction.

Preliminary results showed a decrease in conversion, when the IL was used as a bulk solvent in contrast to organic solvents,^[1] while product distribution was nearly unaffected. Therefore, in this study we used commercial Ru and Pd catalysts on oxide supports as well as self-prepared Ru- and Pd-SCILL-catalysts (solid catalyst with ionic liquid layer) with different ILs (e. g. [BMIM][NTf₂], [BMIM][PF₆]) and examined the influence of the IL coated catalysts on activity and selectivity in the mentioned hydrogenation.

Introduction

The α,β -unsaturated aldehyde citral is an important intermediate for the production of perfumes, fragrances or the vitamins A and E, respectively. Its regioselective, heterogeneously catalysed hydrogenation to citronellal, geraniol/nerol or citronellol is also in focus of academical research to study different influences on activity and selectivity, e. g. choice of metal,^[1] support material^[2] and/or organic solvent^[3] (Fig. 1).

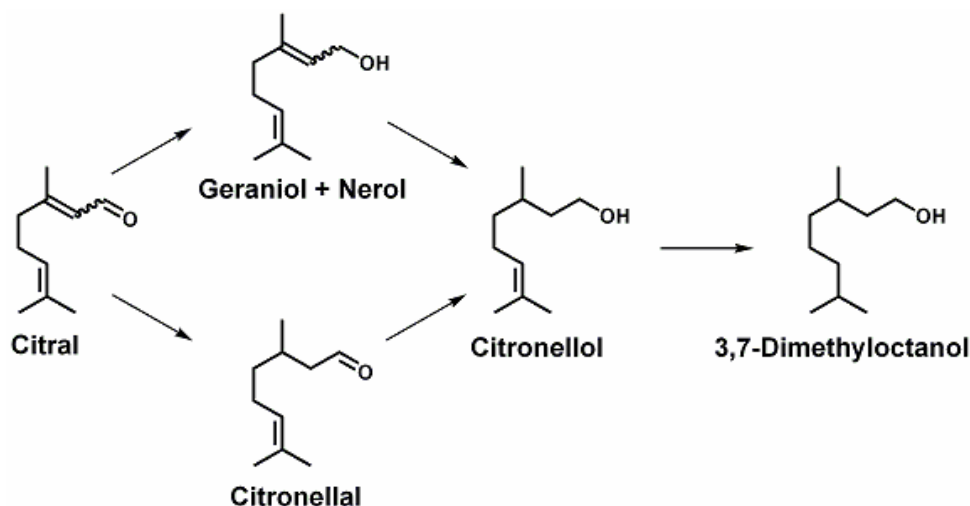


Fig. 1: Simplified reaction network of the citral hydrogenation.

Ionic liquids are low-melting salts with very low vapour pressure, several properties like polarity or solubility of gases can be controlled by the right choice of ions (“designer solvents”).^[4]

Recently, catalytic applications have been realized, where ionic liquids were mostly introduced as bulk solvent for organic transformations.^[4] Moreover, their non-volatility offers novel opportunities either to immobilize catalytic active layer on solid supports (SILP technology)^[5,6] or to coat conventional metal support catalysts with ionic liquids (SCILL technology).^[7] For the latter one, the yield towards the primary product cyclooctene could be increased by using Ni-containing SCILL catalysts in the selective hydrogenation of cyclooctadiene.

Citral and cinnamaldehyde hydrogenation in presence of ionic liquids was investigated first by Hardacre et al.,^[8] who compared Pd on activated carbon in different ionic liquids and organic solvents. It was concluded that the use of ionic liquids as bulk solvent leads to higher selectivities towards citronellal while the reaction rate was slower, whereas Claus et al.^[1] could not observe such an effect in the Ni and Pd catalysed citral hydrogenation. Supported ionic liquid catalysts with Pd were also studied in the citral hydrogenation,^[9] as support material activated carbon cloth was used. Depending on the chosen ionic liquid, citronellal (favoured by [BMIM][PF₆]) or 3,7-dimethyloctanal (favoured by [BMIM][BF₄]) were the main products. The reason for this change in selectivity was explained by different hydrogen solubilities. However, the influence of ionic liquids on catalyst activity and selectivity in the hydrogenation of citral is yet not fully understood.

Aim of this study was to investigate the influence of ionic liquids on the intramolecular selectivity of the citral hydrogenation with solid catalysts coated with ionic liquids. Several reaction conditions were varied, which can affect the selectivity. With Ru as active metal, the

selectivity towards the unsaturated alcohols geraniol and nerol, which are thermodynamically unfavoured, also occurs.

Preparation and characterization of the catalysts

Beside commercial sources (Pd/C, Ru/Al₂O₃), Pd/SiO₂ was prepared by an *incipient wetness* technique using Palladium(II)acetate as metal precursor dissolved in acetone and SiO₂ as support material. The catalysts were reduced in a flow of H₂ at 100 °C.

In a second step, SCILL-catalysts were also obtained by an *incipient wetness* technique. The dry catalyst was treated with different ionic liquids (Merck) dissolved in acetone. The solid was then dried at 70 °C to ensure the complete removal of the solvent. The structures of the utilized ionic liquids are shown in Fig. 2.

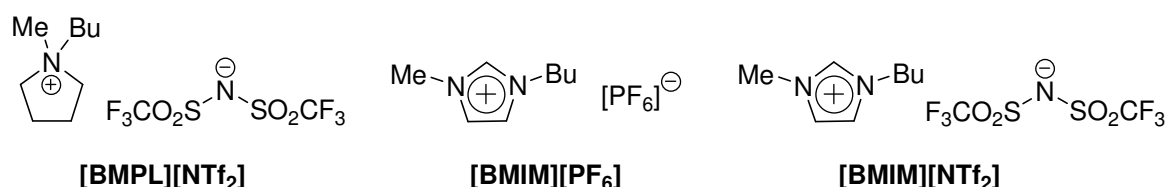


Fig. 2: Structures of utilized ionic liquids.

To determine surface properties (surface area, pore volume), the prepared catalysts were characterized by nitrogen physisorption (Quantachrome Autosorb at 77 K nitrogen). As expected, the BET surface area as well as the integrative pore volume decreased by treating the catalyst with ionic liquid. It can be concluded, that the ionic liquid deposits as a layer on the support material of the catalyst. Furthermore, coverage of the nanoparticulate metal is assumed.

Citral hydrogenation with SCILL- and solid catalysts: Experimental setup

In general, the hydrogenation experiments were carried out on a stainless steel batch autoclave (300 mL, Parr Instruments) with peripheral equipment controlling temperature, and hydrogen pressure.

In a typical experiment, a suspension of the catalyst and citral (dissolved either in ionic liquid or *n*-hexane) was degassed with argon for several times and then heated up to the desired reaction temperature. The reaction mixture was then pressurized with hydrogen to initiate the reaction. Samples taken during reaction were analyzed by capillary gas chromatography (HP 6890) using a DB-WAX column (30 m). Conversion level of citral and selectivities of the reaction products were obtained by quantifying the response times; *n*-tetradecane was used as internal standard.

Pd-catalysed citral hydrogenation with IL as bulk solvent: Results and discussion

In a first approach, the influence of the ionic liquid as bulk solvent was investigated. The hydrogenation with Pd/C was performed in *n*-hexane, [BMIM][NTf₂] or [BMIM][PF₆] at 50 °C under 10 bar hydrogen.

After 260 min reaction, citral was converted quantitatively if *n*-hexane was used. With ILs as solvents, the citral conversion dropped ($X = 70\ldots 75\%$) due to lower hydrogen solubility. The main product is citronellal whether the reaction is performed in an IL or in *n*-hexane.

Pd-catalysed citral hydrogenation with SCILL-catalysts: Results and discussion

The influence of the ionic liquid was determined by several reactions with different Pd/SiO₂-SCILL catalysts. In addition, a reference experiment with IL-free catalyst was also performed. In Fig. 3, the selectivity of the main product citronellal is plotted against the conversion level for both SCILL- and solid catalysts.

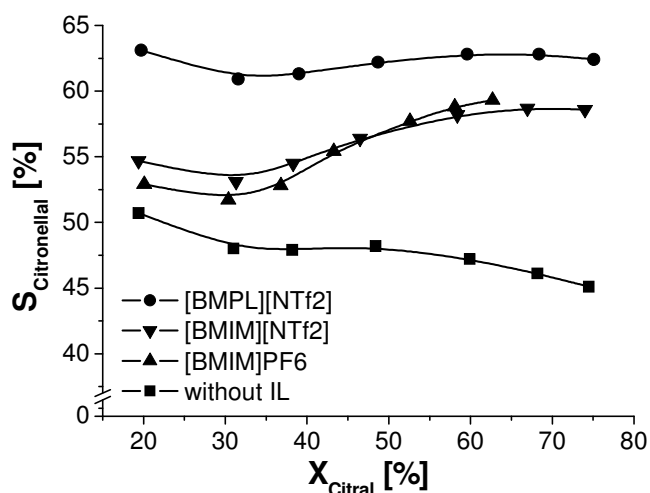


Fig. 3: Selectivity vs. conversion for citral hydrogenation with SCILL-Pd/SiO₂ and Pd/SiO₂ in *n*-hexane as bulk solvent, experimental conditions: 50 °C, 20 bar H₂, $t_R = 240$ min, $c_{\text{citral}} = 1.1$ mol/L, $n_{\text{citral}}/n_{\text{Pd}} = \text{const.}$, $m_{\text{cat}} = 0.25$ g, $w_{\text{IL}} = 17\%$, $V_R = 105$ mL, $n = 1200$ rpm.

In contrast to the experiments with ionic liquids as bulk solvents, the activity of the SCILL catalysts was in the same range as for the IL-free catalyst, i. e. a mass transport limitation does not occur due to the thin IL layer. It must be noted that the citral/Pd ratio was held constant through all experiments.

For all SCILL catalysts the selectivity towards citronellal was higher than in the reference experiment with the IL-free catalyst, the use of [BMPL][NTf₂] shows a maximum selectivity of 62 %.

Further experiments were carried out to determine the influence of the IL loading. Therefore, the loading of [BMIM][NTf₂] on Pd/SiO₂ was varied between 25 and 54 % (Fig. 4). The reaction time was extended ($t_R = 360$ min) to obtain full citral conversion, but other experimental conditions were kept constant.

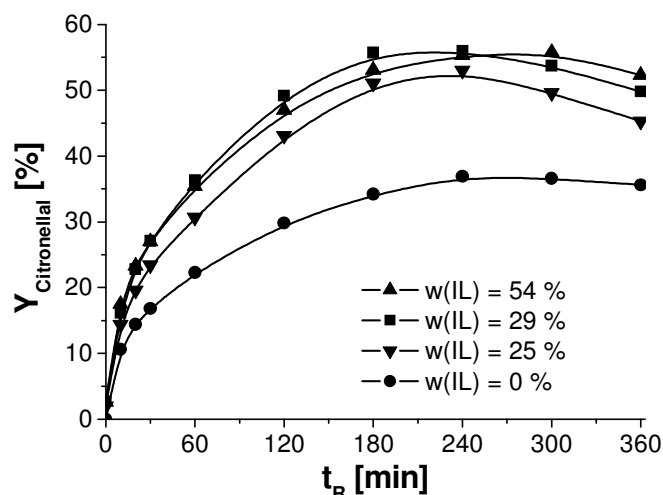


Fig. 4: Yield vs. time for citral hydrogenation with [BMIM][NTf₂]-Pd/SiO₂ and Pd/SiO₂ in *n*-hexane as bulk solvent, experimental conditions: 50 °C, 20 bar H₂, $t_R = 360$ min, $c_{\text{citral}} = 1.1$ mol/L, $n_{\text{citral}}/n_{\text{Pd}} = \text{const.}$, $m_{\text{cat}} = 0.25$ g, $V_R = 105$ mL, $n = 1200$ rpm.

By using SCILL catalysts the yield towards citronellal could be improved with a maximum of 55 %, which supports the findings of the ionic liquid variation above (Fig. 3). At higher conversion levels, higher amounts of the consecutive product dihydrocitronellal were observed, which diminishes the citronellal yield.

Despite of increasing the IL loading to a maximum of 54 %, the citronellal yield was not improved and remained constant between 50 and 55 %.

Ru-catalysed citral hydrogenation with SCILL-catalysts: Results and discussion

In a similar approach, the ionic liquids were varied to determine their influence on the conversion level and selectivity in the Ru/Al₂O₃ catalysed citral hydrogenation. Ruthenium is less active than Pd, so the reaction was performed under different conditions (Tab. 1).

Tab. 1 Citral hydrogenation with Ru/Al₂O₃-SCILL, 140 °C, 50 bar H₂, $m_{\text{cat}} = 0.75$ g, $t_R = 360$ min, $c_{\text{citral}} = 0.3$ mol/L, $V_R = 105$ mL, $n = 1200$ rpm.

IL	$X_{\text{citral}} [\%]^a$	$S_{\text{citronellal}} [\%]^b$	$S_{\text{geraniol/nerol}} [\%]^b$	$S_{\text{citronellol}} [\%]^b$
—	95	43	31	12
[BMIM][NTf ₂]	71	36	43	11
[BMPL][NTf ₂]	85	39	39	11

^a conversion after 360 min, ^b selectivities relate to 50 % conversion

The citral conversion was slower if SCILL-catalysts were used. This effect could be ascribed to the relatively low pore volume (~ 0.4 mL/g) of the support, which was also lowered if the catalyst was treated with ionic liquid.

At 50 % conversion, the selectivity towards the unsaturated alcohols was slightly increased, whereas citronellal, the other primary product, was less produced. In this regard, ionic liquids are able to manipulate the selectivity in parallel reactions.

Summary

We could demonstrate that using ionic liquids as bulk solvents diminishes the reaction rate due to lower hydrogen solubility, while product distribution was unaffected compared to common solvents like *n*-hexane or isopropanol.

Circumventing the mass transport limitation leads to solid catalysts with thin ionic liquid layers, this was studied on Pd/SiO₂ as model catalyst. The selectivity towards citronellal could be enhanced in the citral hydrogenation, if Pd-SCILL catalysts were used.

With Ru as active metal, even with SCILL catalysts, mass transport limitation was observed due to low pore volume and BET surface. Nevertheless, the selectivity towards geraniol and nerol could be improved (37 % to 47 %).

To conclude, ionic liquids are able to manipulate the product distribution in the hydrogenation of citral.

Acknowledgements

The authors thank Dipl.-Ing. K. Lehnert for her kind assistance with the physisorption experiments. P. Claus would like to thank the *Fonds der Chemischen Industrie*.

References:

- [1] M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus, *Chem. Eng. Tech.* **2007**, *30*, 481.
- [2] M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, C. Roth, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, accepted.
- [3] S. Mukherjee, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2006**, *243*, 108.
- [4] V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615.
- [5] A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 815.
- [6] C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* **2002**, 3010.
- [7] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 807.
- [8] K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, D. W. Rooney, *Green Chem.* **2003**, *5*, 448.
- [9] J.-P. Mikkola, P. Virtanen, H. Karhu, T. Salmi, D. Yu Murzin, *Green Chem.* **2006**, *8*, 197.

Jürgen Arras, Martin Steffan, Yalda Shayeghi, Peter Claus,
„The promoting effect of a dicyanamide based ionic liquid in the selective
hydrogenation of citral“,
Chemical Communications **2008**, 4058-4060 (Hot Article).



The promoting effect of a dicyanamide based ionic liquid in the selective hydrogenation of citral†

Jürgen Arras, Martin Steffan, Yalda Shayeghi and Peter Claus*

Received (in Cambridge, UK) 17th June 2008, Accepted 18th July 2008

First published as an Advance Article on the web 31st July 2008

DOI: 10.1039/b810291k

Conventional supported heterogeneous palladium catalysts in combination with a dicyanamide based ionic liquid are highly active with excellent selectivity in enabling the one-pot synthesis of citronellal through citral hydrogenation.

Heterogeneously catalysed selective hydrogenations play an evident role in the production of fine chemicals on a multi-ton scale.¹ The determination of factors influencing activity and selectivity of solid catalysts is still challenging, whereby α,β -unsaturated aldehydes, *e.g.* acrolein, crotonaldehyde or citral, are widely used as model substrates.²

Citral—nowadays a valuable intermediate for the production of vitamins and perfumes—consists of three unsaturated bonds (a carbonyl group, and a conjugated as well as an isolated double bond) and its hydrogenation on supported palladium catalysts results often in a consecutive reaction network (Scheme 1). On the industrial scale, citronellal is produced through the hydrogenation of citral over palladium/carbon catalysts in a continuous slurry-phase, with methanol as the solvent and trimethylamine as an additive.³

Over the past decade, the application of ionic liquids (ILs) in catalysis has been of growing interest due to their unique properties.⁴ Principally, in catalysed reactions, ILs were widely used as solvents or as stabilising agents for transition metal complexes.⁴ Due to their non-volatility, supported ionic liquid phase catalysis (SILPC) was established for olefin hydroformylation,⁵ methanol carbonylation,⁶ and olefin hydrogenation.⁷

In the selective hydrogenation of citral on supported metal catalysts, ILs were applied at first as bulk organic solvents with good selectivities towards citronellal.⁸ Compared to organic solvents such as toluene, the reaction rate was lower in [EMIM][NTf₂][†] and quantitative yields of citronellal were

obtained. The heterogeneous Pd/C catalyst could be reused several times, but product extraction is still necessary and restricts the utilisation of ILs on a larger scale.

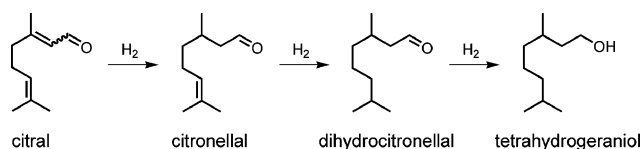
On applying monometallic Pd/Al₂O₃ or bimetallic Ni-Sn/Al₂O₃ catalysts in either *n*-hexane and [BMIM][NTf₂], a modification of the selectivity pattern could not be observed.⁹

Detailed studies concerning solid ionic liquid coated catalysts were published recently,¹⁰ where fluorosulfonyl based ILs served to stabilise palladium nanoparticles on an activated carbon cloth (ACC). The structure of the applied Pd/ACC catalyst is comparable to the SCILL (solid catalyst with ionic liquid layer) system, which was used in the nickel catalysed hydrogenation of cyclooctadiene. The IL-coated catalysts revealed higher selectivities towards the intermediate cyclooctene than under IL-free conditions.¹¹

The aim of this study was to investigate systematically the role of ionic liquids in the selective hydrogenation of citral, whereby conventional heterogeneous palladium catalysts were applied. Among commonly used ILs, we introduce—for the first time in selective hydrogenations—a hydrophilic, low-viscosity ionic liquid based on the dicyanamide anion ([DCA][−] = [N(CN)₂][−]),¹² which allows the selective production of citronellal in quantitative yields. Furthermore, we wish to present that ionic liquids, even in small amounts, could affect the selectivity pattern for this kind of reaction.

Hydrogenation experiments were performed using different catalyst types: IL-free catalyst, IL coated catalyst or IL as additive. The catalysts were characterised by ICP-OES, TEM and nitrogen physisorption.[‡]

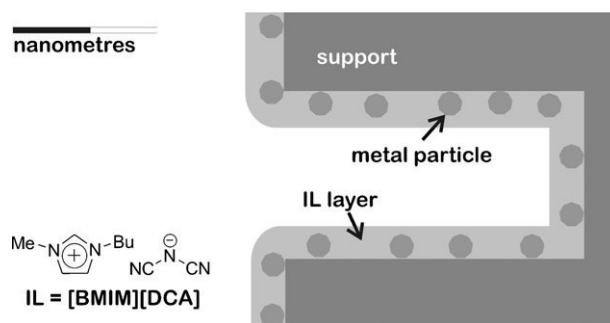
Physisorption characteristics for Pd/SiO₂ revealed a decrease in pore volume and BET surface area after treating with ionic liquid (Table S1†). Post-reaction BET surface analysis showed that the pore texture remained unaltered; the catalysts can be assumed as mechanically stable.



Scheme 1 Reaction network of palladium catalysed citral hydrogenation.

Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut, Technische Chemie II, Petersenstr. 20, 64287 Darmstadt, Germany.
E-mail: claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de; Fax: +49 6151 16 4788;
Tel: +49 6151 16 5369

† Electronic supplementary information (ESI) available: TEM images, physisorption data and selectivity vs. conversion plots (recycling, DHC and other products, respectively). See DOI: 10.1039/b810291k



Scheme 2 Supposed structure of an IL coated solid catalyst.

Table 1 Citral hydrogenation using different reaction conditions with Pd/C as catalyst and [BMIM][DCA] as IL^a

Reaction type	Conversion (%)	Selectivity (%)		
		CAL	DHC	Others ^c
IL free	100	41	49	10
IL coated ^b	100	> 99	< 1	< 1
Additive ^c	42	> 99	< 1	< 1
Bulk solvent ^d	100	97	1	2

^a Conditions: 323 K, 200 mg catalyst, $c_{\text{Citral},0} = 1.1 \text{ mol L}^{-1}$, 1.0 MPa H_2 , 360 min. ^b Catalyst with 50 wt% IL loading. ^c 200 mg [BMIM][DCA] added to the citral-*n*-hexane mixture. ^d *n*-Hexane was replaced by [BMIM][DCA]. ^e 3,7-Dimethylocta-2,7-dienal, isopulegol and non-identified products.

An exemplified structure for this kind of catalyst is given in Scheme 2, whereby the ionic liquid covers the catalytically active metallic nanoparticles.

In a first approach, the influence of ILs was investigated under different reaction modes with a conventional Pd/C (10 wt%, Aldrich) catalyst (Table 1). Under IL-free conditions, a product mixture was obtained containing principally citronellal (CAL) and dihydrocitronellal (DHC). Generally, in the presence of [BMIM][DCA], citronellal was the exclusive product ($S > 99\%$), even at high conversion levels with IL coated catalyst. A high citral conversion with excellent selectivity was revealed in a reference experiment with [BMIM][DCA] as bulk solvent.

Validating the selectivity enhancement towards the primary product, citronellal was used as starting material and the hydrogenation was performed under similar conditions. Hereby, the course of hydrogenation was strongly inhibited if the [BMIM][DCA] coated catalyst was applied and a very low conversion ($\sim 1\%$) was detected. In contrast, the IL-free Pd/C catalyst showed high conversion (X) and an excellent yield (Y) towards dihydrocitronellal ($X = 89\%$, $Y = 85\%$).

In order to exclude influences of the support material, palladium was also deposited on silica. The results with [BMIM][DCA] coated Pd/SiO₂ catalysts are given in Table 2 and support the findings with Pd/C. The catalyst activity was lowered if the IL content of the catalyst was about 50 wt%, without affecting the high citronellal selectivity. Leaching of [BMIM][DCA] into the substrate solution can be excluded, because a recycling experiment of the IL coated catalyst gave congruent selectivity–conversion profiles (Fig. S2†).

Table 2 Citral hydrogenation with [BMIM][DCA] coated Pd/SiO₂ catalysts^a

[BMIM][DCA] content (wt%)	Conversion (%)	Selectivity (%)		
		CAL	DHC	Others ^b
Without [BMIM][DCA]	95	37	43	20
33	89	> 99	< 1	< 1
50	49	> 99	< 1	< 1

^a Conditions: $m_{\text{citral}}/m_{\text{Pd}} = \text{const.}$, 323 K, $c_{\text{Citral},0} = 1.1 \text{ mol L}^{-1}$, 2.0 MPa H_2 , 360 min. ^b 3,7-Dimethylocta-2,7-dienal, isopulegol and non-identified products.

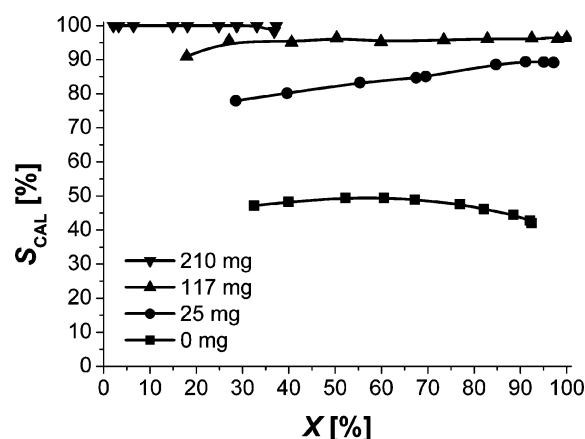


Fig. 1 Selectivity vs. conversion plot for different [BMIM][DCA] quantities during citral hydrogenation (conditions: 323 K, 250 mg Pd/SiO₂, $c_{\text{Citral},0} = 1.1 \text{ mol L}^{-1}$, 2.0 MPa H_2).

A variety of reactions with different quantities between 0 and 210 mg of [BMIM][DCA] as additive were carried out to study the influence on product selectivity. Fig. 1 shows that the selectivity towards citronellal is dependent on the quantity of the added [BMIM][DCA].

Except for the highest amount of [BMIM][DCA] (210 mg), the conversion levels of the performed reactions were nearly quantitative. Moreover, coating of catalysts prior to reaction gave slightly higher conversion levels.

Post reaction physisorption of an “IL-as-additive-catalyst” indicated that the ionic liquid was deposited on Pd/SiO₂, because the BET surface area and pore volume were in the same range as for an IL coated catalyst prepared prior to reaction (Table S1†).

It is important to note that similar selectivity enhancement could also be achieved with other ionic liquids, but to a much lower extent ($S_{\text{CAL,max}} = 62\%$ with [BMPL][NTf₂]). Palladium catalysed citral hydrogenations with basic promoters such as sodium hydroxide lead to higher selectivities towards citronellal.¹³ We propose that the dicyanamide based ionic liquid takes also the role of a basic promoter, which was assumed previously in the acetylation of sugars and alcohols.¹⁴

In conclusion, ionic liquids—even in small amounts as coated catalyst or additive—can manipulate tremendously the selectivity pattern of conventional solid catalysts in the regioselective hydrogenation of citral. By minimising diffusion limitations through the thin film of ionic liquid, the conversion levels were similar to IL-free catalysts. In addition, product extraction could be circumvented compared to the use of ionic liquids as bulk solvents. As it seems, the role of the anion is more crucial than that of the cation. Although some other ILs such as [BMPL][NTf₂] could increase the selectivity and hence the yield to citronellal, one could not allude to a more “greener” process or even of an intensification of the latter. Up to now, only the DCA-based ionic liquid could improve the hydrogenation of citral to citronellal in a way which has not been observed with other ones yet, because consecutive hydrogenation to dihydrocitronellal is strongly inhibited leading to a selectivity of $> 99\%$ at full conversion, *i.e.* the desired product is exclusively formed. Therefore, we propose that this function is not only suitable for

palladium catalysed citral hydrogenation, but also for other regioselective hydrogenations.

The authors are grateful to K. Lehnert for physisorption and F. Klasovsky for TEM examinations, P. C. thanks the Fonds der Chemischen Industrie.

Notes and references

† Abbreviations: [EMIM][NTf₂] = 1-ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [BMIM][NTf₂] = 1-butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [BMIM][DCA] = 1-butyl-3-methylimidazolium-dicyanamide, [BMPL][NTf₂] = *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium-bis(trifluoromethanesulfonyl)amide.

Catalyst preparation: silica was treated with palladium acetate as metal precursor and acetone as solvent, applying an incipient-wetness technique. After drying at room temperature overnight, the orange powder was reduced at 373 K in a flow of hydrogen to obtain palladium in metallic state.

Preparation of IL coated catalysts: a calculated amount of ionic liquid was dissolved in acetone and impregnated over the solid catalyst (Pd/C and Pd/SiO₂) via incipient-wetness. The catalyst was then dried at 343 K (3 h) to remove traces of the organic solvent.

Catalyst characterisation: the palladium content of the IL-free Pd/SiO₂ was 4.6 wt% as revealed by ICP-OES. TEM examinations (JEOL JEM, 300 kV) showed palladium particles in diameters between 5 and 10 nm (Fig. S1†). Textural properties were determined by nitrogen physisorption (Quantachrome Autosorb) at 77 K; the samples were dried *in situ* at 423 K prior to investigation.

Hydrogenation experiments: in a batch reaction vessel (Parr Co.), citral (*c* = 1.1 mol L⁻¹ in *n*-hexane) was hydrogenated with Pd catalysts at 323 K and a hydrogen pressure of 2.0 MPa. Samples were taken periodically and analysed by gas chromatography (HP 6890, DB-Wax) using *n*-tetradecane as internal standard. With [BMIM][DCA] as bulk solvent, the samples were extracted with *n*-hexane prior to analysis (sample-*n*-hexane 1 : 5 v/v, 2 times).

- 1 *Industrial Organic Chemistry: Important Raw Materials and Intermediates*, ed. K. Weissmehl, H. J. Arpe and R. Lindley, Wiley-VCH, Weinheim, 4th edn, 2002.

- 2 P. Claus and Y. Önal, Regioselective Hydrogenations, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ed. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, p. 3308; P. Claus, *Top. Catal.*, 1998, **5**, 51; C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik and P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1905; P. Mäki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi and D. Y. Murzin, *Appl. Catal., A*, 2005, **292**, 1.
- 3 H. G. Göbbel, G. Wegner, H. Fuchs, S. Unverricht and A. Salden, WO2004007414A1, 2004.
- 4 V. I. Parvulescu and C. Hardacre, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2615; T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2459; D. J. Cole-Hamilton, *Science*, 2003, **299**, 1702; R. Sheldon, *Chem. Commun.*, 2001, 2399.
- 5 M. Haumann and A. Riisager, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1474; C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere and M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12932; A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann and P. Wasserscheid, *Angew. Chem.*, 2005, **117**, 826; A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann and P. Wasserscheid, *Chem.-Eur. J.*, 2006, 695.
- 6 A. Riisager, B. Jorgensen, P. Wasserscheid and R. Fehrmann, *Chem. Commun.*, 2006, 994.
- 7 C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski and R. A. Cook, *Chem. Commun.*, 2002, 3010.
- 8 K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre and D. W. Rooney, *Green Chem.*, 2003, **5**, 448.
- 9 M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg and P. Claus, *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **30**, 481.
- 10 J. P. Mikkola, P. P. Virtanen, K. Kordas, H. Karhu and T. O. Salmi, *Appl. Catal., A*, 2007, **328**, 68; J. P. Mikkola, J. Wärna, P. Virtanen and T. Salmi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 3932; J. P. Mikkola, P. Virtanen, H. Karhu, T. Salmi and D. Y. Murzin, *Green Chem.*, 2006, **8**, 197.
- 11 U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth and A. Jess, *Chem.-Ing.-Tech.*, 2007, **79**, 807.
- 12 D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth and G. B. Deacon, *Chem. Commun.*, 2001, 1430; D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth and M. Forsyth, *Chem. Commun.*, 2006, 1905.
- 13 V. Sagatopan and S. B. Chandalia, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1994, **59**, 257.
- 14 S. A. Forsyth, D. R. MacFarlane, R. J. Thomas and M. von Itzstein, *Chem. Commun.*, 2002, 714.

Supplementary Information for

**The promoting effect of a dicyanamide based ionic liquid in the selective hydrogenation
of citral**

Jürgen Arras, Martin Steffan, Yalda Shayeghi and Peter Claus*

*Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut, Technische Chemie II,
Petersenstr. 20, 64287 Darmstadt, Germany. Fax: +49 6151 16 4788;
Tel: +49 6151 16 5369; E-mail: claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de

Table S1 Physisorption data for various catalysts

catalyst		S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (mL/g)
Pd/SiO ₂	prior to reaction	313	0.89
	after reaction IL-free	283	0.81
	after reaction IL as additive	231	0.67
[BMIM][DCA] coated Pd/SiO ₂	prior to reaction	259	0.75
	after reaction	248	0.69

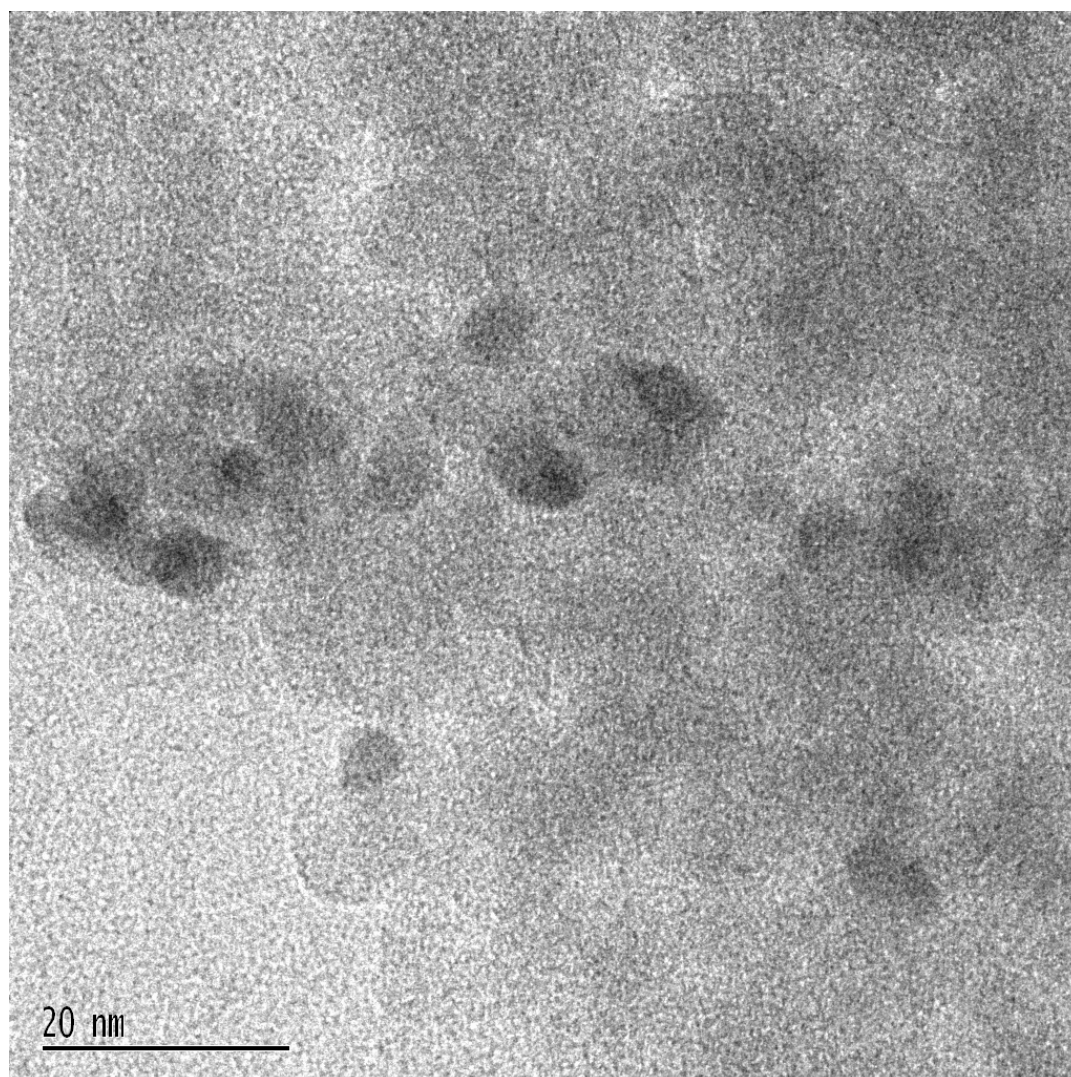


Figure S1 TEM photograph of Pd/SiO₂, 300,000x magnification.

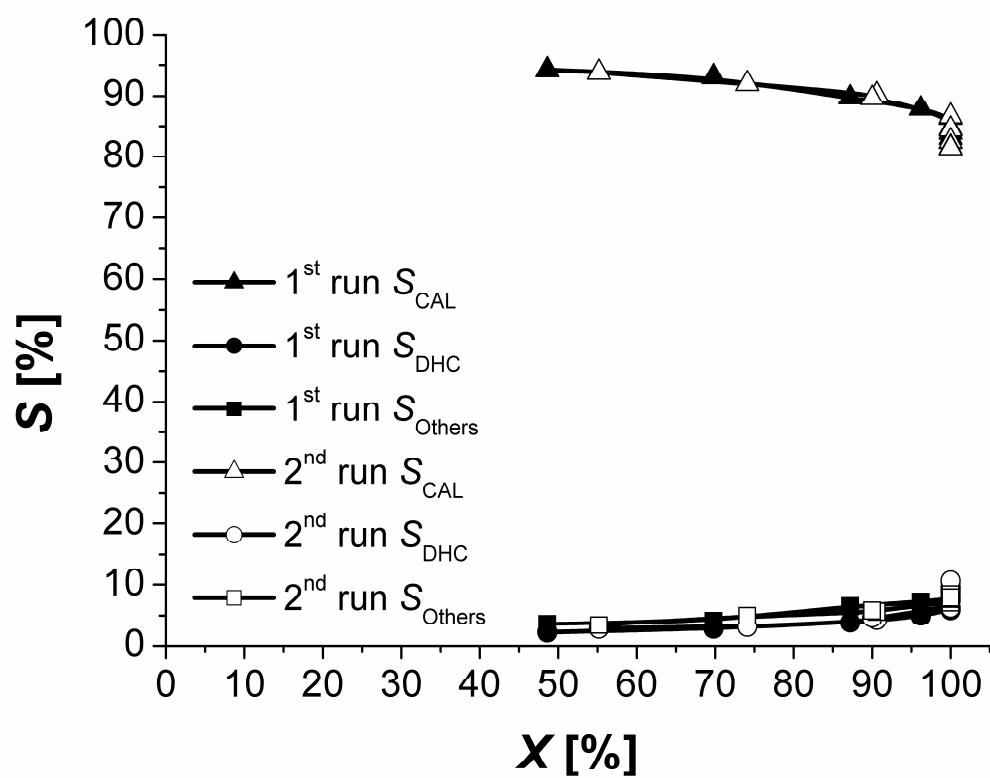


Figure S2 Catalyst recycling, selectivity vs. conversion (conditions: 323 K, 250 mg Pd/SiO₂-SCILL, $c_{\text{Citral},0} = 1.1 \text{ mol/L}$, 2.0 MPa H₂).

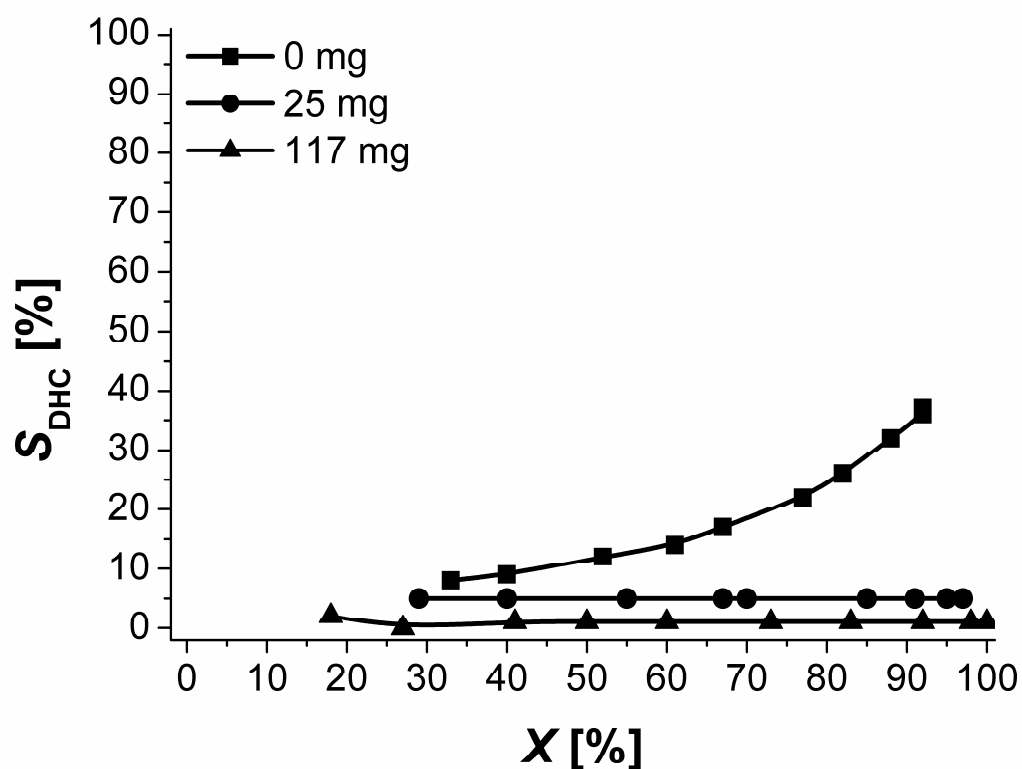


Figure S3 Dihydrocitronellal selectivity vs. conversion plot for different [BMIM][DCA] quantities during citral hydrogenation (conditions: 323 K, 250 mg Pd/SiO₂, $c_{Citral,0} = 1.1$ mol/L, 2.0 MPa H₂).

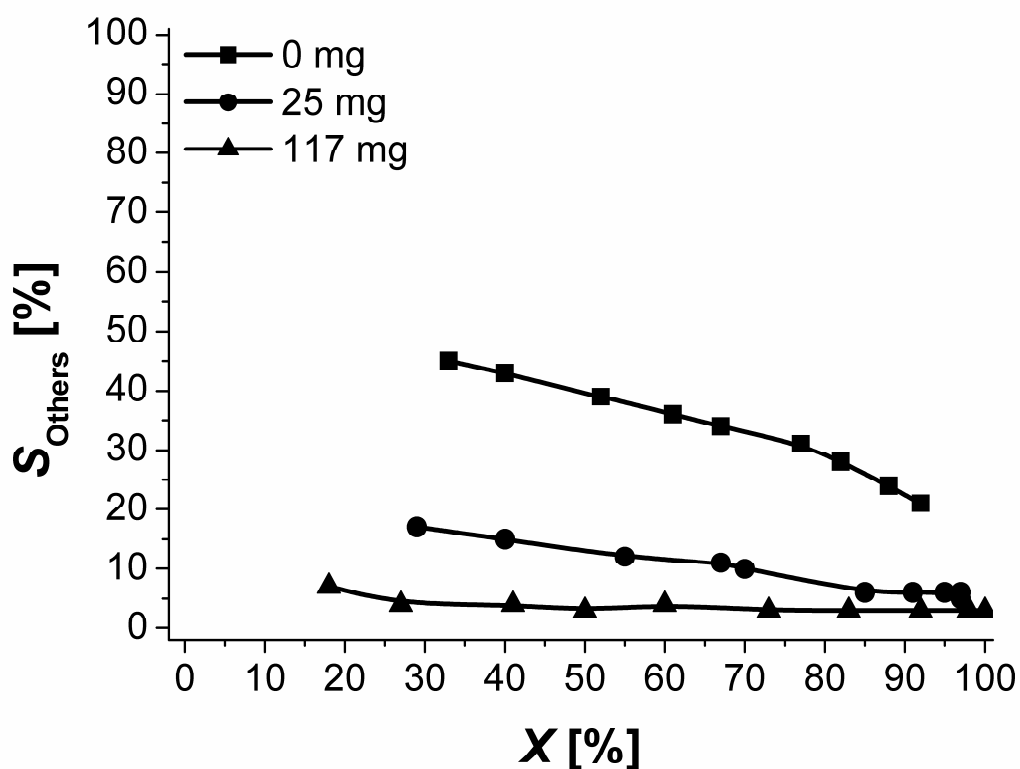


Figure S4 Selectivity other Products^a vs. conversion plot for different [BMIM][DCA] quantities during citral hydrogenation (conditions: 323 K, 250 mg Pd/SiO₂, $c_{\text{Citral},0} = 1.1$ mol/L, 2.0 MPa H₂), ^a 3,7-dimethylocta-2,7-dienal, isopulegol and non-identified products.

Jürgen Arras, Martin Steffan, Yalda Shayeghi, Dominik Ruppert, Peter Claus,
„Regioselective catalytic hydrogenation of citral with ionic liquids as reaction
modifiers“,
Green Chemistry **2009**, 11, 716-723.



Regioselective catalytic hydrogenation of citral with ionic liquids as reaction modifiers

Jürgen Arras, Martin Steffan, Yalda Shayeghi, Dominik Ruppert and Peter Claus*

Received 24th December 2008, Accepted 5th February 2009

First published as an Advance Article on the web 27th February 2009

DOI: 10.1039/b822992a

Silica and polyaniline supported palladium catalysts prepared by different techniques (incipient-wetness impregnation, deposition precipitation) using $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ or H_2PdCl_4 as precursors were studied in the liquid-phase hydrogenation of citral under addition of several ionic liquids ([BMIM][NTf₂], [BMIM][PF₆], [BMPL][NTf₂], [BMIM][DCA], [BMPL][DCA], [B3MPYR][DCA]) either as catalyst coating or as additive. By an incipient-wetness technique, the catalysts were coated with a mixture of IL in acetone. The catalysts were characterized by nitrogen physisorption, whereby a decrease of surface area and pore volume was detected by the IL coated catalysts. Furthermore, ICP-OES, TEM and IR spectroscopy were performed to analyze metal content, particle size and coverage of the catalyst with ionic liquid. Citral hydrogenation was performed at 323 K and under 2.0 MPa H_2 in an autoclave with off-line GC analysis of the product mixtures. Beside stirrer speed, catalyst mass and citral concentration, the type and quantity of ionic liquid were also varied to elucidate their influence on activity and selectivity of the Pd/SiO₂ catalysed citral hydrogenation. The results show that treatment of the catalyst with ionic liquids—independent of catalyst coating or additive—leads to a selectivity enhancement of the desired product, citronellal. With [PF₆][−] or [NTf₂][−] as the IL anion, maximum selectivities were (60 ± 2)% at 70% conversion. In particular, dicyanamide (DCA) containing ionic liquids allow, under optimised conditions, the quantitative one-pot synthesis of citronellal, at least if the Pd/SiO₂ catalyst was coated with 29 wt% [B3MPYR][DCA]. By using polyaniline supported Pd catalysts and [BMIM][DCA] as additive, the consecutive hydrogenation towards dihydrocitronellal was less pronounced and the influence of metal precursor, support material and preparation technique of the catalyst could be excluded. Hydrogenation of pure citral on [BMIM][DCA] coated palladium catalysts offers a solvent-free, green route to citronellal in reasonable selectivities (*S* = 86%).

1. Introduction

Regioselective hydrogenations of multifunctional substrates are widely used for the study of factors determining activity and selectivity on supported metal catalysts.¹ α,β -Unsaturated aldehydes contain at least one carbonyl in conjugation an olefinic bond, which results in a heterogeneously catalysed competitive hydrogenation towards saturated aldehydes and unsaturated alcohols.^{2–5} Citral belongs to this class of compounds and has additionally an isolated double bond. The liquid phase hydrogenation of citral leads to valuable flavouring compounds like citronellal, geraniol, nerol and citronellol (Scheme 1).

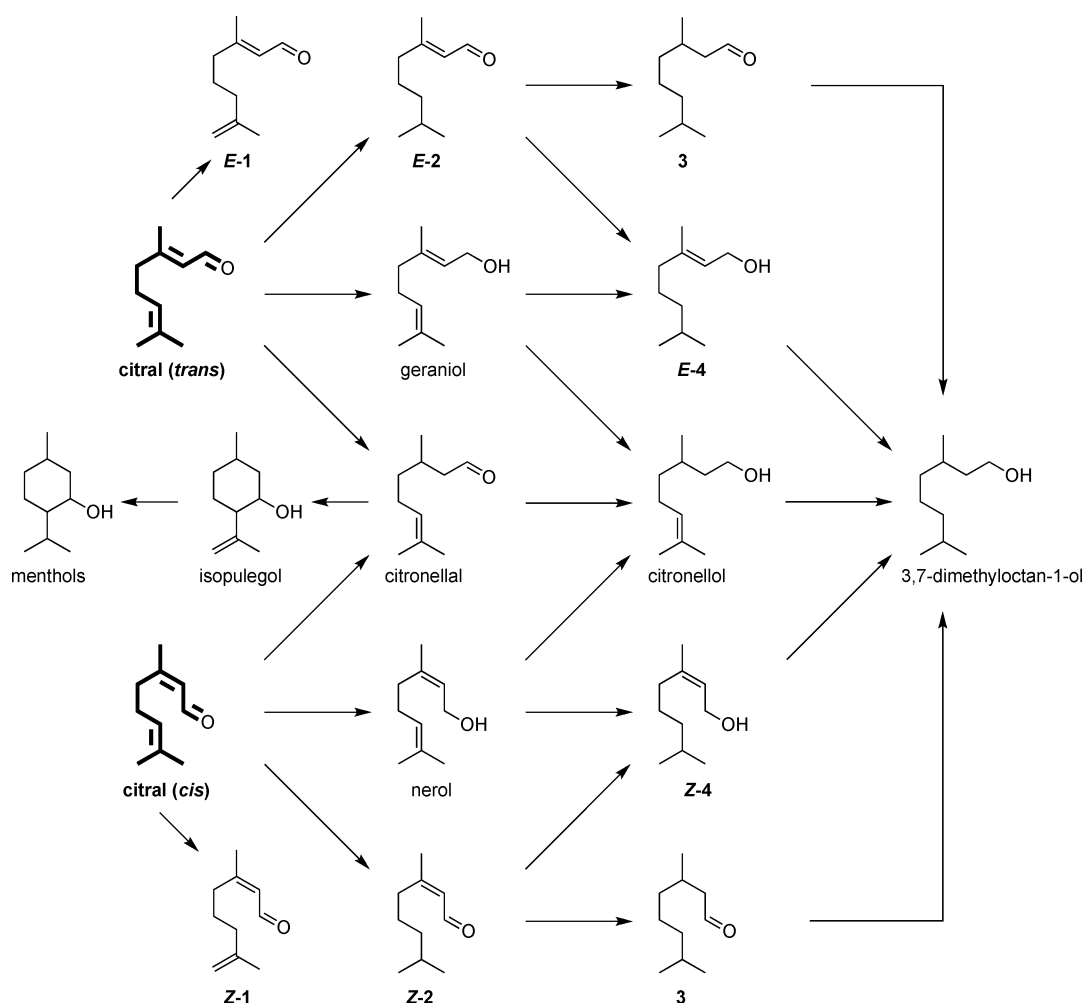
Several active metals, such as palladium,^{6,7} ruthenium,⁸ platinum,^{9,10} gold,¹¹ and bimetallic rhodium-tin,¹² nickel-tin¹³ or silver-indium¹³ supported on carbon or metal oxides, were studied in citral hydrogenation conducted in liquid phase, whereby different consecutive products were obtained. Selectivity can also be controlled by introducing electron-conducting

materials like polyaniline as the catalyst support.^{14,15} By choosing palladium, a consecutive hydrogenation could be considered, whereby dihydrocitronellal and 3,7-dimethyloctan-1-ol are obtained at higher conversion. In industrial applications, the selective hydrogenation of citral towards citronellal is catalysed by palladium on carbon¹⁶ which is usually performed in a bubble reactor with structured packings.¹⁷ Yields of citronellal >90% were obtained by using methanol as solvent and trimethylamine as a base (citral:CH₃OH:N(CH₃)₃ = 70:27:3 w/w).¹⁶

Ionic liquids (ILs) are low-melting salts with negligible vapour pressure and their application is a field of growing interest. In catalysis, ILs have been introduced in several ways,¹⁸ e.g. as solvent, as stabilizer for metallic nanoparticles¹⁹ and as supported ionic liquid phase (SILP catalysts).²⁰ The latter offers the opportunity to combine the advantages both of homogeneous and heterogeneous catalysis, as described for olefin hydrogenation,²¹ olefin hydroformylation²² and methanol carbonylation.²³ Hereby, transition metal complexes are dissolved in a thin layer of ionic liquid, which is immobilized on microporous silica.

The application of ionic liquids as coating for nickel/silica-catalysts (SCILL: solid catalyst with ionic liquid layer) was shown for the liquid-phase hydrogenation of cyclooctadiene,

Ernst-Berl-Institut, Chemical Technology II, Department of Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Petersenstr. 20, 64287 Darmstadt, Germany. E-mail: claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de; Fax: +49 6151 16 4788; Tel: +49 6151 16 5369



Scheme 1 Reaction network of citral hydrogenation, 3,7-dimethyl-2,7-octadienal (1), 3,7-dimethyl-2-octenal (2), dihydrocitronellal (3), 3,7-dimethyl-2-octen-1-ol (4).

leading to an enhanced selectivity towards cyclooctene in comparison to the IL-free catalysts.²⁴ It was assumed that the chosen IL ([BMIM][*n*-C₈H₁₇OSO₃]) shows a promoting effect. Furthermore, leaching of the IL into the organic solution was not detected.

In the selective hydrogenation of citral, ILs were used as bulk solvents, whereby a commercial Pd/C catalyst showed maximum selectivity towards citronellal by using [EMIM][NTf₂] and a quantitative yield of citronellal was obtained.²⁵ Although citral hydrogenation in toluene with Pd/C gave mixtures of citronellal and further side and consecutive products, the reaction rate was faster with organic solvents due to a higher hydrogen solubility than for ionic liquids.^{26,27} The catalytic system was multiply recycled and product extraction is still necessary.

The selectivity pattern of monometallic Pd/Al₂O₃ or bimetallic Ni-Sn/Al₂O₃ in citral hydrogenation could not be modified by replacing the organic solvent (*n*-hexane) with IL ([BMIM][NTf₂]).¹³ Product selectivities at equal citral conversion level were in the same range, whereby the reaction rate was lowered in presence of bulk IL.

The concept of supported ionic liquid catalysts, named SILCA, was extensively studied in the selective hydrogenation of citral.^{28,29} During preparation of the activated carbon cloth

(ACC) supported palladium catalysts, ILs were used as a nanoparticle stabilizer. The selectivity towards citronellal and dihydrocitronellal was controlled by varying the anion of the ILs ([PF₆]⁻ or [BF₄]⁻), but product mixtures were still present.

Recently, we could show that applying a dicyanamide containing ionic liquid ([BMIM][DCA]) on supported palladium catalysts leads to high selectivities towards citronellal in citral hydrogenation.³⁰ By treating a conventional Pd/C catalyst with minor amounts of ionic liquids prior to reaction, a quantitative citronellal yield was obtained. The ionic liquid covers the palladium nanoparticles, as shown in Fig. 1.

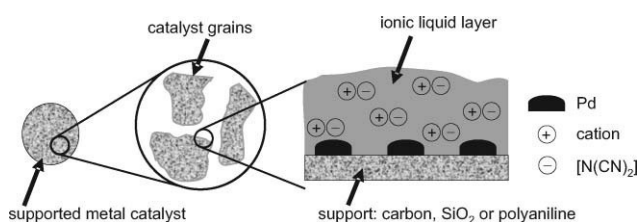


Fig. 1 Supposed structure of an IL coated solid catalyst.

The aim of this investigation was to study reaction variables (catalyst mass, citral concentration, stirrer speed) on the course of citral hydrogenation by using ionic liquids as catalyst coating or as additive for supported catalysts. Furthermore, influences of catalyst precursor and preparation route were studied and pure citral was also applied for hydrogenation. Focusing on dicyanamide ionic liquids, further cations ([BMPL]⁺ and [B3MPYR]⁺) were investigated to validate their influence on selectivity and activity. Catalyst characterization by IR spectroscopy and pulse CO chemisorption will give information about the interaction of the ionic liquid with the silica supported palladium catalyst.

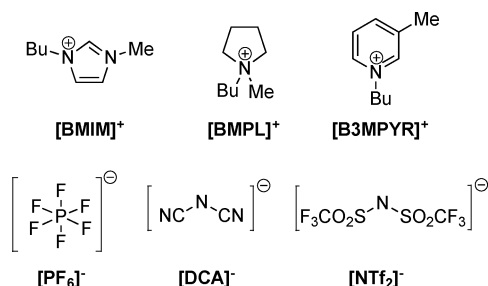
2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

2.1.1. Pd/SiO₂ via incipient-wetness. Pd/SiO₂ (*w*_{Pd} = 5wt%) was obtained *via* incipient-wetness impregnation of the silica support (9.5 g, silica gel 100, Merck, pre-dried at 473 K for 2 h) with a 1.1 g portion of Pd(OAc)₂ (Evonik-Degussa) dissolved in 40 mL acetone (Merck), whereby the support was impregnated in five steps. After drying (RT overnight, then at 353 K for 2 h), the catalyst was reduced in a flow of hydrogen at 373 K for 1 h.

2.1.2. Pd/PANI via deposition-precipitation. Polyaniline (11.5 g, *M*_w = 65 kg/mol, Aldrich) was suspended at room temperature in water (100 mL) and the pH was raised to 11 by adding aqueous sodium carbonate (5 mL, 10wt%) dropwise. Then, an aqueous solution of dihydrogentetrachloropalladate (2.5 g, Heraeus, 20wt% Pd) was diluted with water to 20 mL and added to the suspension. The solution was heated to 363 K and the pH was held constant at 7 with aqueous sodium hydroxide (10wt%). After 15 min, it was cooled to 353 K; aqueous sodium hydroxide (5.8 mL, 10wt%) and formaldehyde (1.2 mL, 37wt% in water) were then added for reducing. After filtering, washing with water (5 × 10 mL) and drying, a black powder was obtained.

2.1.3. Preparation of IL coated catalysts. The ionic liquid (0.3 g) ([BMIM][NTf₂] = 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, [BMPL][NTf₂] = *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, [BMIM][PF₆] = 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [BMIM][DCA] = 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide, [BMPL][DCA] = *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium dicyanamide, [B3MPYR][DCA] = *N*-butyl-3-methylpyridinium dicyanamide, Merck, Scheme 2) was dissolved in acetone (Merck, 2 mL) and impregnated over the Pd/SiO₂ catalyst *via*



Scheme 2 Cation (top) and anion (bottom) structures of ionic liquids used in this work.

incipient-wetness. The catalyst was then dried at 343 K (3 h) to remove traces of the organic solvent. The amount of ionic liquid was varied in a range between 0.04 and 1 g_{IL}/g_{catalyst}.

2.2. Catalyst characterization

2.2.1. Nitrogen physisorption. For the determination of textural properties, nitrogen physisorption was carried out on a Quantachrome Autosorb at 77 K. Prior to analysis, the catalyst samples (100 mg) were dried at 423 K for 2 h. Adsorption isotherms were recorded with increased relative pressures (multipoint-method), the specific surface area, total pore volume and pore diameter of the catalysts were calculated according to the BET³¹ and BJH³² methods, respectively.

2.2.2. Transmission electron microscopy (TEM). HRTEM was performed using a 300 kV JEOL JEM-3010 microscope equipped with a LaB₆-cathode. Samples were prepared by suspending ground catalyst powder in methanol and dripping the suspension onto a 3.2 mm copper mesh coated with a continuous carbon film.

2.2.3. Pulse CO chemisorption. In order to identify the number of surface palladium, pulse chemisorption of the catalysts was investigated on a TPD/R/O 1100 with carbon monoxide as the probe molecule. The samples (1 g) were charged in a quartz reactor and reduced at 473 K prior to analysis. The chemisorption experiment was performed at room temperature and the sample was pulsed with CO until saturation was completed. Mean particle diameters were calculated using the following equation:

$$d_{\text{Pd}} = \frac{6 \left(\frac{v_{\text{Pd}}}{a_{\text{Pd}}} \right) f_{\text{Stoch}} W_{\text{Pd}}}{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{m_{\text{cat}}} \right) M_{\text{Pd}}} \quad (1)$$

where *v*_{Pd} represents the atomic volume and *a*_{Pd} the atomic surface area of palladium (data and equation obtained from ref. 33), *f*_{Stoch} the stoichiometry factor of CO on palladium and $\left(\frac{n_{\text{CO}}}{m_{\text{cat}}} \right)$ the chemisorbed amount of CO per catalyst mass.

2.2.4. Infrared spectroscopy. Infrared spectroscopic studies were carried out on a Paragon 1000 PC (Perkin Elmer) spectrometer in transmission mode. Prior to analysis, the solid ionic liquid coated sample was diluted with KBr and pressed to a tablet. In order to observe the influence of palladium, a Pd-free sample was prepared by incipient wetness impregnation of [BMIM][DCA] dissolved in acetone on silica, further designated as “[BMIM][DCA]/SiO₂”.

2.3. Citral hydrogenation

The hydrogenation runs were performed in a stainless steel autoclave (Parr, 300 mL) equipped with a heating jacket and magnetic stirring (impeller type). At first, the reactor was loaded with catalyst (*m*_{cat} = 0.05–0.5 g) prior to addition of the reaction mixture (20 mL citral, Merck; 80 mL *n*-hexane, Roth; 5 mL *n*-tetradecane, Merck). Then, the reactor was closed and the

Table 1 Results of nitrogen physisorption on Pd/SiO₂ catalysts with IL coating ($w_{\text{IL}} = 17 \text{ wt}\%$)

Entry	IL	Measurement	S_{BET} [m ² /g]	V_{pore} [mL/g]
1	—	prior to hydrogenation	317	0.96
2	[BMIM][NTf ₂]	prior to hydrogenation	230	0.66
3	[BMIM][PF ₆]	prior to hydrogenation	171	0.75
4	[BMPL][NTf ₂]	prior to hydrogenation	236	0.69
5	[BMPL][NTf ₂]	after hydrogenation	234	0.66
6	—	after hydrogenation	295	0.83

magnetic stirrer was tuned to its desired frequency ($n = 500$ – 1200 rpm). After flushing with argon (2.0 MPa , three times), the reaction suspension was heated up to 323 K . Charging the reactor with hydrogen (1 – 2 MPa) determined the start of the reaction. Periodically taken samples were analyzed by temperature programmed gas capillary chromatography (HP 6890) using an Agilent DB-Wax column ($l = 30 \text{ m}$, $d_i = 0.25 \text{ mm}$, $t_f = 0.25 \mu\text{m}$); n -tetradecane was used as internal standard.

If ionic liquids were used as additive, the reactor was charged with an amount of it prior to addition of the substrate solution.

3. Results and discussion

3.1. Catalyst characterisation

3.1.1. Nitrogen physisorption. In good accordance to previous findings with dicyanamide based ionic liquids,³⁰ the textural properties of the catalyst were influenced by coating it with ionic liquids based on the [NTf₂], and [PF₆] anions, respectively (Table 1). The IL-free catalyst showed a BET surface area of $317 \text{ m}^2/\text{g}$, and a pore volume of 0.96 mL/g , whereas these parameters were lowered for all IL coated catalysts prior to hydrogenation. As indicated by a post-hydrogenation analysis with the [BMPL][NTf₂] coated catalyst, the pore sizes remained on the same level. A slight decrease in surface area and pore volume was observed with an IL-free catalyst after citral hydrogenation. It can be assumed that the deposition of the ionic liquid into the pores remains stable, possibly by covering the catalytically active palladium nanoparticles.

3.1.2. Transmission electron microscopy (TEM). TEM analysis of the prepared Pd/PANI catalyst also revealed a high distribution of palladium nanoparticles, as depicted in Fig. 2. A thorough measurement of the particle sizes gave a mean diameter of $(3.1 \pm 0.8) \text{ nm}$, where a spherical particle shape was assumed. Pd/SiO₂ exhibits an average palladium particle size between 5 and 10 nm , as described elsewhere.³⁰

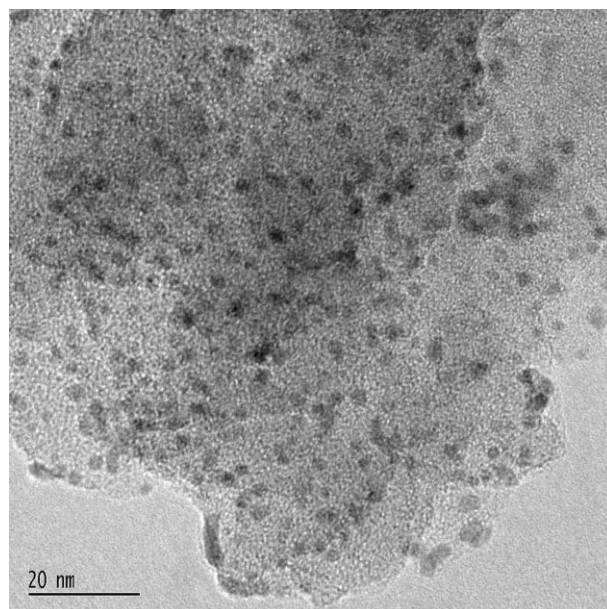
3.1.3. CO pulse chemisorption of Pd/SiO₂ and Pd/SiO₂ modified by [BMIM][DCA]. Pulse chemisorption results showed a decrease in CO uptake if the IL-free Pd/SiO₂ ($\sim 58 \mu\text{mol CO/g}_{\text{cat}}$) was treated with [BMIM][DCA] ($\sim 10 \mu\text{mol CO/g}_{\text{cat}}$) and imply that the chosen ionic liquid modifies the adsorption characteristics of CO on palladium (Table 2). Assuming a linear coordination of CO on palladium, the mean particle diameter is 9 nm for the IL-free Pd/SiO₂ and in good agreement with observations by TEM.³⁰

The decrease of $\sim 48 \mu\text{mol CO/g}_{\text{cat}}$ can be generally attributed to the lower palladium loading ($2.5 \text{ wt}\%$) of the SCILL catalyst,

Table 2 Pulse CO chemisorption results of Pd/SiO₂ catalysts coated with or without [BMIM][DCA]

Entry	Catalyst	w_{Pd} [wt%]	$n_{\text{CO}}/m_{\text{cat}}$ [$\mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{cat}}$]	CO/Pd ^a
1	Pd/SiO ₂	5	57.8	0.12
2	Pd/SiO ₂ -[BMIM][DCA]	2.5	9.6	0.04

^a constants: $v_{\text{Pd}} = 14.7 \text{ \AA}^3$, $a_{\text{Pd}} = 7.93 \text{ \AA}^2$, $M_{\text{Pd}} = 106.42 \text{ g mol}^{-1}$, $f_{\text{Stoch}} = 1$ (data from ref. 33).

**Fig. 2** TEM characterization of Pd/PANI.

whereas the IL-free Pd/SiO₂ had $5 \text{ wt}\%$. Under the assumption that the shape of the palladium nanoparticles remains stable after ionic liquid impregnation, *i.e.* particle diameters are equal for the IL-free and IL-coated catalyst, the uptake of the latter one should be approximately $30 \mu\text{mol CO/g}_{\text{cat}}$, which is three times higher than the observed uptake of $\sim 10 \mu\text{mol CO/g}_{\text{cat}}$. Additionally, the relatively low solubility of CO in [BMIM][DCA] compared to molecular solvents³⁴ may also decrease the CO uptake on palladium.

3.1.4. Infrared spectroscopy. Infrared spectroscopic studies were performed on IL-free and [DCA]-coated catalysts and characteristic nitrile vibrations between 2100 – 2300 cm^{-1} for the dicyanamide anion are shown on Table 3. The observed nitrile absorptions for [BMIM][DCA]/SiO₂ are comparable to IR studies on neat [EMIM][DCA] and [BMPL][DCA], respectively.³⁵ In presence of palladium (entry 2), a blue shift to higher energy of at least 15 cm^{-1} is observed which can be interpreted as an electronic interaction between palladium and the anion. A coordination of $\text{N}(\text{CN})_2^-$ and palladium *via* the central nitrogen, which was described for $\text{Pd}\{\text{N}(\text{CN})_2\}$,³⁶ could be formed.

3.2. Citral hydrogenation with ionic liquids as catalyst additives

Compared to other metals like nickel and rhodium, palladium as the active metal favours the hydrogenation of the conjugated

Table 3 Infrared study of [BMIM][DCA] supported silica materials

Entry		$\nu_s + \nu_{as}$ (C–N)	ν_1 (C≡N)	ν_2 (C≡N)	Ref.
1	[BMIM][DCA]/SiO ₂	2235	2135	2195	this work
2	Pd/[BMIM][DCA]/SiO ₂	2260	2151	2210	this work
3	Pd ^{II} {N(CN) ₂ } ₂	2305	2190	2235	36

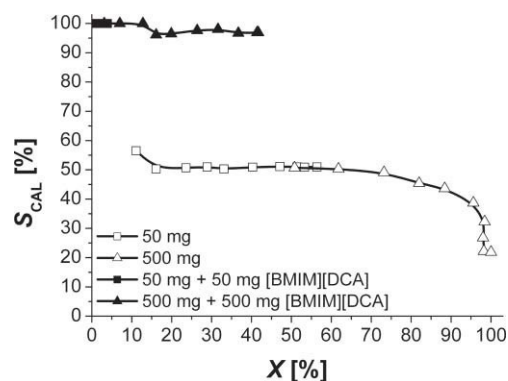
C=C bond of citral instead of its C=O bond; density-functional-theory (DFT) calculations predict a preferred adsorption of α,β -unsaturated aldehydes on Pd(111) than for simple alkenes.³⁷ Moreover, the η^4 adsorption mode of the conjugated C=O group on palladium is favoured due to its low four-electron repulsion leading to a poor catalyst towards C=O hydrogenation.³⁷

3.2.1. Influence of catalyst mass. Several reaction conditions, *i.e.* catalyst mass, stirring frequency, and citral concentration, were varied to determine the influence of the added [BMIM][DCA] in comparison to the IL-free Pd/SiO₂ (Table 4). Nearly full citral conversion was obtained with a catalyst mass of 500 mg and the selectivity for dihydrocitronellal ($S = 70\%$) indicates a high degree of consecutive reaction. By adding [BMIM][DCA] to the substrate solution and performing the hydrogenation under the same conditions, a decrease of citral conversion was observed ($X = 41\%$), while citronellal was obtained with very high selectivity ($S = 97\%$).

These relationships between IL-free and IL-as-additive conditions were also observed by a less amount of catalyst ($m_{\text{cat}} = 50$ mg), but the final conversions were lowered due to a higher citral/catalyst ratio. Again, by adding [BMIM][DCA] to the substrate solution, selectivity towards citronellal was enhanced ($S = 100\%$) and a poor conversion was obtained ($X = 4\%$).

For IL-free conditions, citronellal selectivity could be observed in a range between 10 and nearly 100% conversion, showing a consistent transition between the catalyst masses (Fig. 3). Hence, the selectivities at a fixed conversion are independent of the chosen catalyst mass and reaction time. Furthermore, these results are in accordance with experiments at 250 mg catalyst mass showing similar selectivity patterns both for IL coated and IL-free catalyst.³⁰

3.2.2. Influence of stirrer speed and citral concentration. The influence of stirrer speed on the catalyst properties was examined at 500 and 1200 rpm (Table 4, entries 5 and 6), whereby 250 mg Pd/SiO₂ was introduced. Independent of the reaction conditions (IL-free or IL-additive), the conversion levels and selectivities were congruent for both stirring frequencies. There-

**Fig. 3** S,X -plot for various Pd/SiO₂ masses in citral hydrogenation; open symbols = IL-free catalyst, close symbols = [BMIM][DCA] as catalyst additive; conditions: $c_{0,\text{citral}} = 1.1$ mol/L, $T = 323$ K, $p_{\text{H}_2} = 2.0$ MPa, $n = 1200$ rpm, $t_R = 6$ h.

fore, stirrer speed does not affect the catalysts performance and, thus, external film diffusion can be excluded.

For an industrial catalyst application, the chosen citral concentration (1.1 mol/L) is low. Thus, two runs—either with or without [BMIM][DCA] as additive—were carried out with pure citral (5.6 mol/L, entries 7 and 8); *n*-tetradecane was added for GC analysis and the hydrogenation was performed with 500 mg catalyst. Under IL-free conditions, the citronellal selectivity at 48% conversion is moderate due to a higher amount of isomerization of citral to **1** and other by-products like dihydrocitronellal. The lower conversion level can be attributed to higher citral/catalyst ratio. Because no solvent was added, citral may also adsorb on the acidic sites of the support material and unpreferred side-reactions took place. With the addition of [BMIM][DCA], selectivity of citronellal could be also enhanced at a comparable conversion level. The ionic liquid might be covering the acidic sites of SiO₂, which formerly catalyse the isomerisation. The considerable space-time-yield towards citronellal for the [BMIM][DCA] coated catalyst (13.4 kg_{CAL} (kg_{Pd/SiO2} h)^{−1}) is comparable to results described by Bröcker *et al.*,¹⁷ although the citral conversion did not reach 100%. Nevertheless, the use of volatile co-solvents like methanol and trimethylamine is not necessary with the introduced SCILL(DCA) concept enabling a greener route to citronellal.

3.2.3. Influence of palladium precursor and support material. Determining influences of the choice of palladium precursor, support material and preparation route, a Pd/PANI catalyst was investigated—for the first time—in the citral hydrogenation. The

Table 4 Citral hydrogenation with Pd/SiO₂ catalysts added with [BMIM][DCA] in *n*-hexane ($T = 323$ K, $p_{\text{H}_2} = 2.0$ MPa, $t_R = 6$ h) under various conditions

Entry	m_{cat} [mg]	m_{IL} [mg]	$c_{0,\text{citral}}$ [mol/L]	n [rpm]	X [%]	S_{CAL} [%]	S_{DHC} [%]	S_{ISO} [%]	S_{OP} [%]
1	500	—	1.1	1200	98	22	69	1	8
2	500	500	1.1	1200	41	97	—	—	3
3	50	—	1.1	1200	53	51	12	8	30
4	50	50	1.1	1200	4	100	—	—	—
5	250	—	1.1	500	90	40	36	—	24
6	250	250	1.1	500	23	100	—	—	—
7	500	—	5.6	1200	48	43	9	11	37
8	500	250	5.6	1200	52	86	1	4	8

catalyst showed higher citronellal selectivity, with 78% at 50% conversion, than Pd/SiO₂ under IL-free conditions ($S = 50\%$ at $X = 50\%$). As depicted in Fig. 4, the course of hydrogenation gave initial citronellal selectivity of 80% and at final conversion, dihydrocitronellal was the main product ($S = 96\%$).

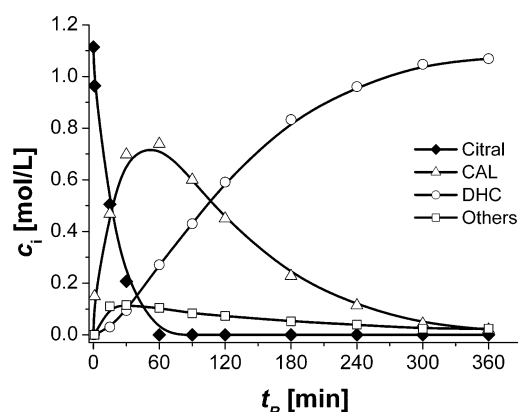


Fig. 4 c, t -plot for Pd/PANI-catalysed citral hydrogenation; conditions: $m_{\text{cat}} = 250$ mg, $c_{0,\text{citral}} = 1.1$ mol/L, $T = 323$ K, $p_{\text{H}_2} = 2.0$ MPa, $n = 1200$ rpm, $t_R = 6$ h.

In contrast, the addition of [BMIM][DCA] leads to a high citronellal selectivity of at least 90% (Fig. 5). Even when the substrate citral was consumed, no consecutive hydrogenation

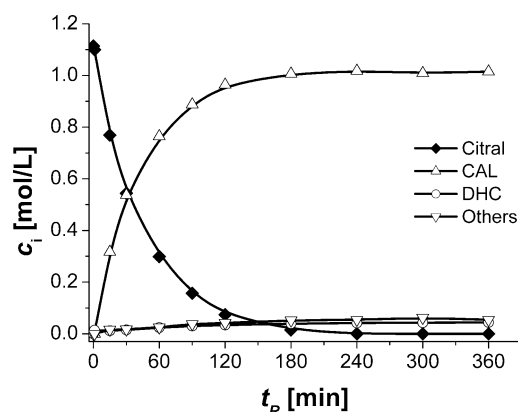


Fig. 5 c, t -plot for Pd/PANI-catalysed citral hydrogenation with [BMIM][DCA] as additive; conditions: $m_{\text{cat}} = 250$ mg, $m_{[\text{BMIM}][\text{DCA}]} = 155$ mg, $c_{0,\text{citral}} = 1.1$ mol/L, $T = 323$ K, $p_{\text{H}_2} = 2.0$ MPa, $n = 1200$ rpm, $t_R = 6$ h.

Table 5 Reaction rate constants and reaction rates under first-order kinetics of Pd/PANI catalysed citral hydrogenation with or without [BMIM][DCA] as additive

Entry	Catalyst	IL	k [min ⁻¹] ^a	r_0 [mmol L ⁻¹ s ⁻¹] ^b	r^2
1	Pd/PANI	—	0.05619 ± 0.00324	10.4 ± 0.06	0.994
2	Pd/PANI	[BMIM]-[DCA]	0.02293 ± 0.00038	0.43 ± 0.07	0.999

^a $c = c_0 \exp(-kt_R)$, ^b $r_0 = kc_0$.

of citronellal to dihydrocitronellal took place and the product composition remained stable for two hours. The consumption of citral followed first-order kinetics, which was determined by an exponential curve fit (Table 5), whereas on Pd/PANI the initial reaction rate r_0 was higher (1.04 mmol L⁻¹ s⁻¹) than for the respective [BMIM][DCA] coated Pd/PANI catalyst (0.43 mmol L⁻¹ s⁻¹).

Despite the higher intrinsic selectivity for that catalyst, which may be attributed to another preparation route, IL treatment leads again to a selectivity enhancement showing that this concept is independent of the palladium catalyst source. As determined by nitrogen physisorption, the BET surface area of PANI (37 m²/g) is lower than for the applied SiO₂ (344 m²/g), not affecting the selectivity pattern. Moreover, these experiments show that the concept is also suitable for unconventional support materials like polyaniline.

3.3. Citral hydrogenation with ionic liquids as catalyst coating

3.3.1. Variation of fluoros anions based ionic liquids. Several ionic liquids based on fluoros containing anions were deposited with a loading of 17% on a Pd/SiO₂ catalyst to determine its influence on selectivity and activity in the hydrogenation of citral (Table 6, entries 1–4). For comparison, an experiment with IL-free Pd/SiO₂ was performed, and throughout the reactions the molar Pd/citral ratio was held constant, so a higher mass of ionic liquid coated catalyst was introduced.

Except for the [BMIM][PF₆] coated catalyst, the citral conversion level for coatings of [BMIM][NTf₂] and [BMPL][NTf₂], respectively, were in the same order as for the IL-free catalyst.³⁸ The lower hydrogen solubility in ionic liquids compared to organic solvents³⁹ does not affect the conversion level, indicating no mass transport limitation. The final citronellal selectivity

Table 6 Citral hydrogenation with Pd/SiO₂ and IL coated catalysts in *n*-hexane ($T = 323$ K, $p_{\text{H}_2} = 2.0$ MPa, $c_{0,\text{citral}} = 1.1$ mol/L, $n = 1200$ rpm, $t_R = 6$ h) with various ILs. Unless noted otherwise, selectivities referring to 80% citral conversion

Entry	IL	m_{cat} [mg]	w_{IL} [wt%]	X [%]	S_{CAL} [%]	S_{DHC} [%]	S_{OP} [%]	Ref.
1	—	0.2	—	79 ^a	45 ^b	19 ^b	36 ^b	33
2	[BMIM][NTf ₂]	0.24	17	74 ^a	59 ^b	15 ^b	26 ^b	38
3	[BMIM][PF ₆]	0.24	17	63 ^a	59 ^b	10 ^b	31 ^b	38
4	[BMPL][NTf ₂]	0.24	17	75 ^a	62 ^b	14 ^b	24 ^b	30,38
5	[BMIM][DCA]	0.28	10	100	81	11	8	this work
6	[B3MPYR][DCA]	0.27	7	100	82	10	8	this work
7	[B3MPYR][DCA]	0.35	29	99	98	1	1	this work
8	[BMPL][DCA]	0.28	10	100	90	3	7	this work
9	[BMPL][DCA]	0.33	24	100	99	—	1	this work

^a final citral conversion after $t_R = 4$ h, ^b selectivities for final conversion.

after 4 h reaction time was increased for all IL coated catalysts compared to the IL-free reaction ($S = 45\%$), whereby [BMPL][NTf₂] showed the best performance ($S = 62\%$).

Minimum amounts of fluoride present in [BMIM][PF₆] may also decrease the conversion level. It is known that citral hydrogenation is sensitive towards halides as contaminants, which was shown for chloride contamination by Hardacre *et al.*²⁵ The higher average pore diameter of [BMIM][PF₆] coated Pd/SiO₂ determined by N₂ physisorption (167 nm instead of 114 nm for Pd/SiO₂) could be interpreted by partially etching of silica by the fluoride possibly forming SiF₄.

In contrast to the dicyanamide based ionic liquids, the selectivity towards citronellal was enhanced to a lesser extent.

3.3.2. Dicyanamide containing ionic liquids. By applying dicyanamide based ionic liquids as catalyst coating, citral conversion and citronellal selectivity could be improved independent of which cation (either [BMIM]⁺, [BMPL]⁺ or [B3MPYR]⁺) was used (Table 6, entries 5–9). Moreover, nearly quantitative citronellal yield was obtained if the catalyst was loaded with 29wt% [B3MPYR][DCA]. In comparison to previous findings, the citronellal selectivity is moderately lowered due to a decreased amount of ionic liquid. With decreased IL loading, the citronellal selectivity at 80% conversion was diminished either with [BMIM][DCA] ($S = 81\%$) or [B3MPYR][DCA] ($S = 82\%$) as catalyst coating (entries 5 and 6); dihydrocitronellal was then observed as the consecutive product ($S \sim 10\%$).

In comparison with [BMIM][DCA] and [B3MPYR][DCA] at equal IL loading, experiments with 10wt% [BMPL][DCA] gave the highest selectivity towards citronellal, supporting the findings with [NTf₂]-based ILs, whereas the [BMPL]-cation showed increased selectivities compared to the [BMIM]-cation. Quantitative citronellal yield was obtained with a 24wt% [BMPL][DCA] coated catalyst (entry 9).

The latter supports the findings with [BMIM][DCA] as catalyst additive,³⁰ where an increasing amount of IL leads to increased citronellal selectivities. Obviously, it is necessary to introduce a threshold amount of DCA-IL to perform the reaction at full citronellal selectivity, facilitating a full coverage of the active sites with DCA-containing ionic liquid.

The results show that generally dicyanamide based ILs are able to act as a modifier in the citral hydrogenation with a selectivity enhancement towards citronellal. So the electronic and chemical structure of the anion plays a crucial role, affecting the mechanism of hydrogenation which may also be concluded by IR spectroscopy, whereas the blue shift ($\sim 15\text{ cm}^{-1}$) of the nitrile vibrations indicates a partial formation of DCA complexed palladium species.

Furthermore, the DCA based ionic liquids may also modify the adsorption, reaction and mass transport processes, as is known for the liquid phase hydrogenation of benzene, where suspending of the supported ruthenium catalyst in water leads to a selectivity enhancement towards the preferred cyclohexene by lowering the desorption of cyclohexene from the catalyst surface.⁴⁰ In our study, extraction experiments with ILs and solutions of citral and citronellal were performed at room temperature in order to determine the concentration of citral and citronellal in the ionic liquid. The product mixture of the organic phase was analyzed by GC and a “conversion” level

was determined under the assumption that the GC standard *n*-tetradecane is insoluble in ionic liquids. As a general trend, the solubility of citronellal in dicyanamide based ionic liquids was lower than for citral. In comparison to [BMIM][NTf₂], dicyanamide based ionic liquids gave lower solubilities indicating better desorption of citronellal from the ionic liquid layer into the organic phase.

To understand in detail the interaction of DCA based ionic liquids with active metal palladium and the reactants citral and hydrogen, respectively, further examinations are in progress.

4. Conclusion

Dicyanamide containing ionic liquids, independent of the cation, act very well as selectivity modifiers for the heterogeneously catalysed citral hydrogenation on Pd supported catalysts. Regardless of the nature and origin of the prepared Pd catalysts, excellent selectivities towards citronellal were observed by using these ILs as catalyst additive or coating, whereby consecutive and side reactions are strongly inhibited. This concept offers a greener opportunity to a solvent-less hydrogenation of citral, as experiments on neat citral at high citronellal selectivity in considerable space-time-yield have shown.

Acknowledgements

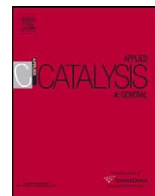
The authors want to thank Dipl.-Ing. K. Lehnert, Dipl.-Ing. F. Klasovsky and Dipl.-Ing. A. Pachulski for catalyst characterization, and Dipl.-Ing. N. Wörz for catalyst preparation. P. C. thanks the *Fonds der Chemischen Industrie* for financial support.

References

- 1 P. Claus and Y. Önal, Regioselective Hydrogenations, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ed. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pp. 3308–3329.
- 2 P. Claus, *Top. Catal.*, 1998, **5**, 51–62.
- 3 P. Claus, *Appl. Catal. A General*, 2005, **291**, 222–229.
- 4 P. Gallezot and D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1998, **40**, 81–126.
- 5 D. Murzin, *Appl. Catal. A General*, 2005, **292**, 1–49.
- 6 M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, A. Porras and F. J. Urbano, *J. Catal.*, 1997, **172**, 46–54.
- 7 V. Satagopan and S. B. Chandalia, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1994, **59**, 257–263.
- 8 G. Neri, L. Mercadante, A. Donato, A. M. Visco and S. Galvagno, *Catal. Lett.*, 1994, **29**, 379–386.
- 9 U. K. Singh and M. A. Vannice, *J. Catal.*, 2001, **199**, 73–84.
- 10 S. Mukherjee and M. A. Vannice, *J. Catal.*, 2006, **243**, 108–130.
- 11 C. Milone, M. L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia and S. Galvagno, *Chem. Commun.*, 2002, 868–869.
- 12 M. Lucas and P. Claus, *Chem. Ing. Tech.*, 2001, **73**, 252–257.
- 13 M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg and P. Claus, *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **30**, 481–486.
- 14 M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, C. Roth, J. Radnik, H. Hofmeister and P. Claus, *Adv. Synth. Catal.*, 2008, **350**, 1337–1348.
- 15 F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, J. Radnik and P. Claus, *Open Phys. Chem. J.*, 2007, **1**, 1–4.
- 16 H. G. Göbbel, G. Wegner, H. Fuchs, S. Unverricht, and A. Salden, WO2004007414A1, 2004.
- 17 F. J. Bröcker, G. Kaibel, W. Aquila, H. Fuchs, G. Wegner, and M. Stroezel, EP0947493B1, 1999.
- 18 V. I. Parvulescu and C. Hardacre, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2615–2665.
- 19 C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke and J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3298–3299.
- 20 A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal and R. Fehrmann, *J. Catal.*, 2003, **219**, 452–455.

-
- 21 C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski and R. A. Cook, *Chem. Commun.*, 2002, 3010–3011.
- 22 M. Haumann and A. Riisager, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1474–1497.
- 23 A. Riisager, B. Jorgensen, P. Wasserscheid and R. Fehrmann, *Chem. Commun.*, 2006, 994–996.
- 24 U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth and A. Jess, *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **30**, 985–994.
- 25 K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre and D. W. Rooney, *Green Chem.*, 2003, **5**, 448–453.
- 26 J. L. Anthony, E. J. Maginn and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7315–7320.
- 27 P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. A. Ohlin, J. Vallance and T. Welton, *Chem. Commun.*, 2003, 2418–2419.
- 28 J. P. Mikkola, P. Virtanen, H. Karhu, T. Salmi and D. Y. Murzin, *Green Chem.*, 2006, **8**, 197–205.
- 29 J. P. Mikkola, P. P. Virtanen, K. Kordas, H. Karhu and T. O. Salmi, *Appl. Catal. A General*, 2007, **328**, 68–76.
- 30 J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi and P. Claus, *Chem. Commun.*, 2008, 4058–4060.
- 31 S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
- 32 E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373–380.
- 33 G. Bergeret and P. Gallezot, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, (Eds.), 1st edition, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp. 439–441.
- 34 C. A. Ohlin, P. J. Dyson and G. Laurenczy, *Chem. Commun.*, 2004, 1070–1071.
- 35 D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth and G. B. Deacon, *Chem. Commun.*, 2001, 1430–1431.
- 36 H. Köhler, M. Jeschke and H. Wusterhausen, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1987, **549**, 199–203.
- 37 F. Delbecq and P. Sautet, *J. Catal.*, 1995, **152**, 217–236.
- 38 J. Arras, M. Steffan, and P. Claus, *1st SynTOP Smart Synthesis and Technologies for Organic Processes*, VDI-Berichte 2039, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 2008, pp. 109–114.
- 39 P. J. Dyson, G. Laurenczy, A. Ohlin, J. Vallance and T. Welton, *Chem. Commun.*, 2003, 2418–2419.
- 40 E. Dietzsch, PhD thesis, TU Chemnitz, 2004; and references therein.

Jürgen Arras, Dominik Ruppert, Peter Claus,
„Supported ruthenium catalysed selective hydrogenation of citral in presence of
ionic liquids “,
Applied Catalysis A: General **2009**, 371, 73-77.



Supported ruthenium catalysed selective hydrogenation of citral in presence of [NTf₂][−] based ionic liquids

Jürgen Arras, Dominik Ruppert, Peter Claus^{*}

Department of Chemistry, Ernst-Berl-Institut/Chemical Technology II, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, D-64287 Darmstadt, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 July 2009

Received in revised form 17 September 2009

Accepted 19 September 2009

Available online 7 October 2009

Keywords:

Ionic liquid

Additive

Modifiers

Liquid-phase hydrogenation

Citral

α,β -Unsaturated aldehydes

Intramolecular selectivity

ABSTRACT

The influence of ionic liquids (ILs) based on the bis(trifluoromethanesulfonyl)amide anion ([BMIM][NTf₂] and [HMIM][NTf₂]) on the alumina supported ruthenium catalysed liquid-phase hydrogenation of citral was investigated applying these ILs as additive. For characterisation ICP-OES, hydrogen pulse chemisorption and nitrogen physisorption were applied, the latter was used after reaction to identify the presence of an ionic liquid layer on the catalyst. The catalytic results show that under the chosen reaction conditions (373 K, 7 MPa H₂, 0.3 mol L^{−1} citral), additives like [NTf₂][−] based ionic liquids change the intramolecular selectivity (C=O vs. C=C hydrogenation) in a way that the desired unsaturated alcohols geraniol and nerol are the main products (S_{\max} = 46% at X = 50% compared to only 25% for neat Ru/Al₂O₃). Concerning the catalyst activity a decrease of the initial turnover frequency (0.048 s^{−1}) in comparison to the IL-free catalyst (0.140 s^{−1}) was observed. The results indicate that in presence of [BMIM][NTf₂] and [HMIM][NTf₂] the site-time yields towards citronellal were more decreased than for geraniol and nerol enhancing the selectivity of the latter ones.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

For the evaluation of factors controlling activity and selectivity of heterogeneous catalysts, the selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes was applied in numerous studies and recently reviewed [1–4]. Citral (3,7-dimethyl-2,6-octadienal) belongs to this class of compounds and is also a valuable intermediate in industrial processes for the synthesis of vitamins, and flavours. Its rather complex hydrogenation network is given in Fig. 1. Besides the nature of the active metal (e.g. palladium [5], platinum [6,7], gold [8]), further parameters like (i) presence of a second metal (e.g. rhodium–tin [9,10], nickel–tin [11], silver–indium [11]), (ii) support material (e.g. polyaniline [12,13]), and (iii) organic solvents [7] were reported for heterogeneously catalysed citral hydrogenation over the past years.

In the case of supported ruthenium catalysts [6,14–19], the hydrogenation of citral produces citronellal, geraniol and nerol with citronellol as conjoint consecutive product. Modifying these type of catalysts with tin [16,20,21], iron [17,22], cerium [23] or copper [24] increases the selectivity towards geraniol and nerol. Homogeneous or multiphase catalysis with ruthenium complexes gave also high yields of unsaturated alcohols [25–27].

Ionic liquids are low-melting salts and gained much interest in catalysis [28–30] enabling novel concepts for the immobilisation

of metal complexes (supported ionic liquid phase, SILP) that catalyse hydrogenation [31] or hydroformylation of unsaturated alkene [32–34]. In a similar fashion, the deposition of ionic liquids as thin layer (solid catalyst with ionic liquid layer, SCILL) was demonstrated in the silica supported nickel catalysed hydrogenation of cyclooctadiene enhancing the selectivity towards cyclooctene [35]. A similar concept was recently shown for the hydrogenation of ethylene on ionic liquid mediated platinum nanoparticles supported on silica [36].

Citral hydrogenation by using ionic liquids as bulk solvents was realised on supported palladium [11,37] and nickel–tin [11] catalysts. Due to their lower hydrogen solubility in contrast to conventional organic solvents, the activity was decreased in presence of ionic liquids. Palladium nanoparticles stabilised by ionic liquids on carbon fibres as support were able to catalyse citral hydrogenation [38–40].

Recently, we observed a promoting effect of dicyanamide based ionic liquids [41,42] in the supported palladium catalysed citral hydrogenation and under optimised reaction conditions the one-pot synthesis of citronellal was obtained by inhibition of the consecutive reaction towards dihydrocitronellal [43,44]. An interaction between palladium and the dicyanamide anion was proposed for the selectivity enhancement as it was shown by IR spectroscopy [44]. In a first approach, modification of Ru/Al₂O₃ with conventional ionic liquids based on the [PF₆][−] or [NTf₂][−] anion to obtain SCILL revealed a more pronounced selectivity towards geraniol and nerol [45].

^{*} Corresponding author. Tel.: +49 6151 16 5369; fax: +49 6151 16 4788.

E-mail address: claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de (P. Claus).

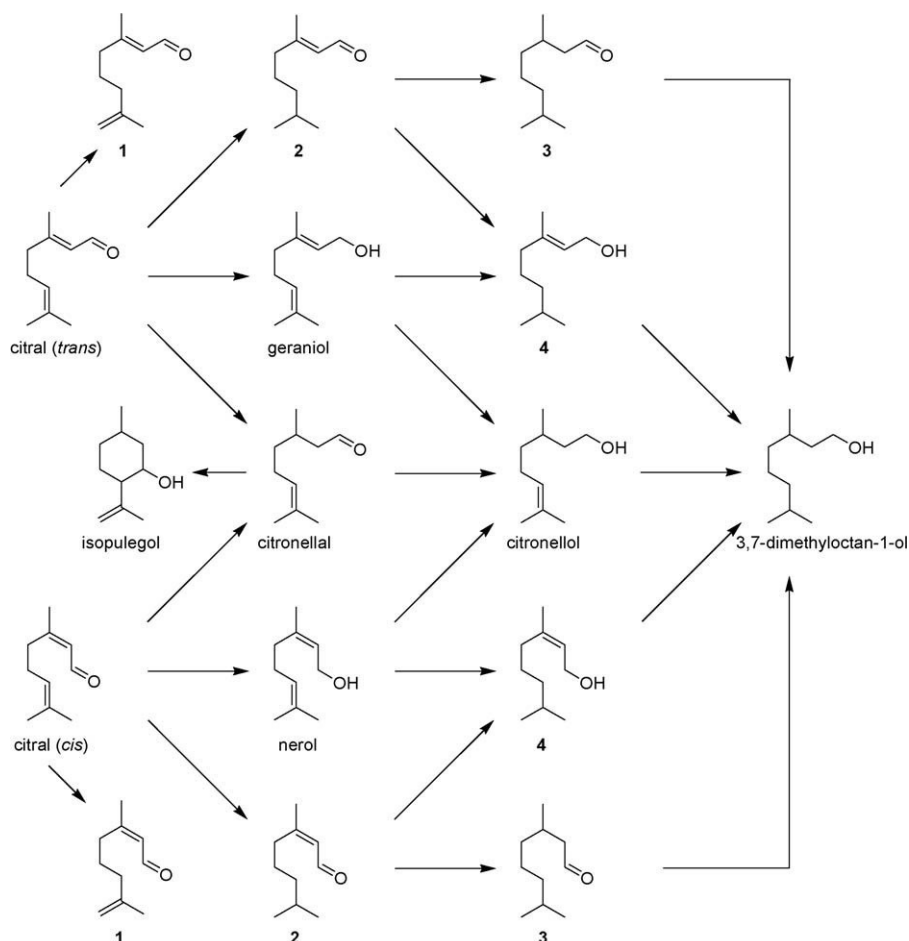


Fig. 1. Reaction network of citral hydrogenation, 3,7-dimethyl-2,7-octadienal (1), 3,7-dimethyl-2-octenal (2), dihydrocitronellal (3), 3,7-dimethyl-2-octen-1-ol (4).

Aim of this study was to examine the influence of $[\text{NTf}_2]^-$ based ionic liquids as additives on the selectivity pattern of supported ruthenium catalysed citral hydrogenation which allows now the investigation of the intramolecular selectivity (i.e. $\text{C}=\text{O}$ vs. $\text{C}=\text{C}$ hydrogenation) and thus, the parallel reaction with respect to citral instead of the consecutive reaction (i.e. citral to citronellal but not further to dihydrocitronellal) typically catalysed by palladium [6,37,43,44]. Furthermore, the determination of initial turnover frequencies for the respective products will give insights how the ionic liquid acts as modifier.

2. Experimental

2.1. Catalyst characterisation

The ruthenium content was determined by ICP-OES on a Spectro Modula, whereas the $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst was diluted in molten Na_2O_2 prior to analysis.

Nitrogen physisorption was performed on a Quantachrome Autosorb at 77 K to determine the textural properties of the catalysts, whereby the samples (100 mg) were dried at 423 K for 2 h prior to analysis. By increasing relative pressures (multi-point-method), adsorption isotherms were recorded and specific BET [46] surface area and BJH [47] pore diameter were determined.

The chemisorption experiment was performed at 294 K and the sample was pulsed with H_2 (435 μL at 0.1 MPa) until saturation was completed. The mean particle diameter was calculated using

following equation:

$$d_{\text{Ru}} = \frac{6 \cdot (\nu_{\text{Ru}}/a_{\text{Ru}}) \cdot f_s \cdot w_{\text{Ru}}}{(n_{\text{H}_2}/m_{\text{cat}}) \cdot M_{\text{Ru}}} \quad (1)$$

whereby ν_{Ru} represents the atomic volume and a_{Ru} the atomic surface area of ruthenium (data and equation obtained from [48]), f_s the stoichiometry factor of H_2 (1:1), on ruthenium, $(n_{\text{H}_2}/m_{\text{cat}})$ the chemisorbed amount of hydrogen per catalyst mass.

2.2. Citral hydrogenation

Citral hydrogenation was conducted in a stainless steel autoclave (Parr, 300 mL) equipped with magnetic stirring (impeller type) and a heating jacket. After charging the reactor with catalyst ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Alfa Aesar, $m_{\text{cat}} = 1$ g) and, if necessary, with ionic liquid ($[\text{BMIM}][\text{NTf}_2] = 1$ -butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, $[\text{HMIM}][\text{NTf}_2] = 1$ -hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, Merck, $m_{\text{IL}} = 0.3$ – 0.5 g), the citral (Merck) solution (0.3 mol L^{-1} in *n*-hexane, Roth) was introduced. The reactor was then closed and magnetic stirring tuned to its desired frequency (1200 rpm). For inertisation, the suspension was flushed with argon (2 MPa, three times) before heating up at 1 MPa Ar pressure to 373 K. Charging the reactor with hydrogen (7 MPa) determined the start of the reaction. During the course of hydrogenation, samples were taken periodically and analysed by temperature programmed gas capillary chromatography (HP 6890) using an Agilent DB-Wax column ($l = 30$ m,

Table 1
Nitrogen physisorption on Ru/Al₂O₃ catalysts.

		S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{pore} [mL g ⁻¹]
1	Prior to reaction	130	0.85
2	After reaction	114	0.77
3	After reaction, [BMIM][NTf ₂] as additive	27	0.29

$d_i = 0.25$ mm, $t_f = 0.25$ μ m), FID, and *n*-tetradecane (Merck) as internal standard.

3. Results

The analysis of textural properties by nitrogen physisorption revealed a decrease in surface area and pore volume of Ru/Al₂O₃ after reaction (Table 1). In presence of [BMIM][NTf₂] as additive, the post citral hydrogenation analysis of the catalyst gave very low values for the pore characteristics ($S_{\text{BET}} = 27$ m² g⁻¹, $V_{\text{pore}} = 0.29$ mL g⁻¹). Characterisation by chemisorption of Ru/Al₂O₃ gave an H/Ru ratio of 0.16 corresponding to a mean particle diameter of 9.6 nm.

The conversion levels of citral hydrogenation and its selectivities (at 50% conversion) in presence of ionic liquids are summarised in Table 2. For reference, a run with neat Ru/Al₂O₃ was also carried out without ionic liquid in order to compare activity and selectivity patterns.

After 6 h reaction time, full conversion was obtained for the hydrogenation of citral over IL-free Ru/Al₂O₃ and citronellal ($S = 51\%$) was the main product (entry 1). The unsaturated alcohols and citronellol were formed with much lower selectivity (26% and 14%, respectively).

It is worth mentioning that the selectivities towards the unsaturated alcohols were enhanced ($S = 43 \dots 46\%$, entries 2–4) by [NTf₂]⁻ based ionic liquids lowering the citronellal selectivities for all runs ($S = 34 \dots 37\%$). The conversion levels for all three runs were decreased compared to the experiment without ionic liquid and depended on the introduced amount of [BMIM][NTf₂] (entries 2 and 4).

Independent on the choice of cation ([BMIM]⁺ or [HMIM]⁺, entries 2 and 3) nearly quantitative conversion ($X = 93 \dots 94\%$) was obtained and production of geraniol/nerol was favoured. Moreover, it should be noted that the amount of other by-products was lowered slightly ($S = 4 \dots 7\%$ instead of $>9\%$) in presence of [NTf₂]⁻ based ionic liquids.

This beneficial effect of these ionic liquids should be illustrated by S - X plots for geraniol/nerol, citronellal, and citronellol, as depicted in Figs. 2–4. Throughout the course of hydrogenation, geraniol/nerol selectivity is increased by the ionic liquids compared to IL-free conditions and ranges between 35% at the start of reaction to a maximum of 46% for conversions greater 50% (Fig. 2). Citronellal was obtained in higher amounts under IL-free conditions than for the addition of ionic liquids, whereas the selectivity decreases with increasing conversion reaching a minimum at $X > 99\%$ (Fig. 3). The selectivity towards the

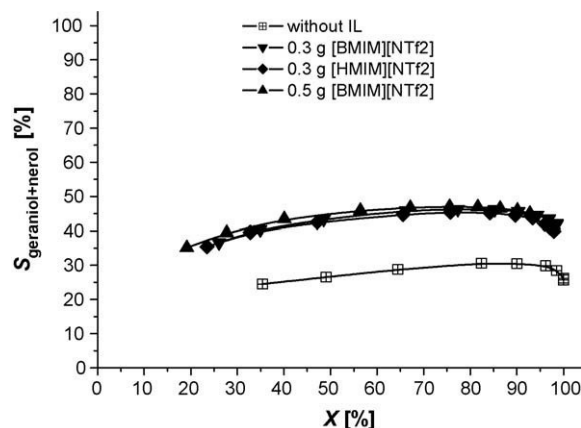


Fig. 2. $S_{\text{geraniol+nerol}}$ - X plot of Ru/Al₂O₃ catalysed citral hydrogenation with ionic liquids as additive, conditions: 1 g Ru/Al₂O₃, 373 K, 7 MPa H₂, 0.3 mol L⁻¹ citral in *n*-hexane, 360 min (without IL), and 480 min (IL as additive), respectively.

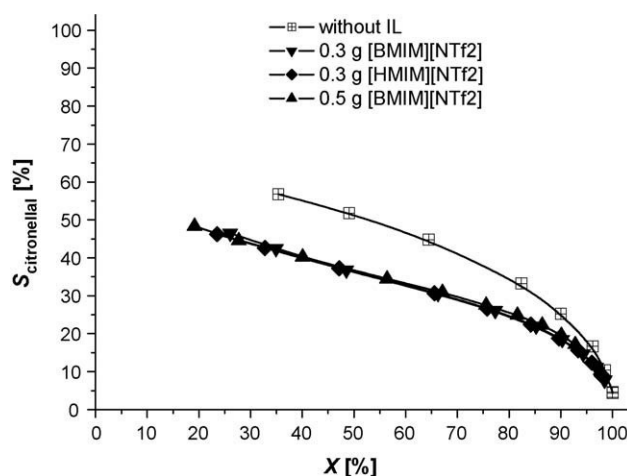


Fig. 3. $S_{\text{citronellal}}$ - X plot of Ru/Al₂O₃ catalysed citral hydrogenation with ionic liquids as additive, conditions: 1 g Ru/Al₂O₃, 373 K, 7 MPa H₂, 0.3 mol L⁻¹ citral in *n*-hexane, 360 min (without IL), and 480 min (IL as additive), respectively.

consecutive product citronellol was not affected noticeably by the ionic liquids (Fig. 4), which increases during course of hydrogenation finally to 55%.

In order to identify the selectivity enhancement towards the unsaturated alcohols in the case of adding the ionic liquids, initial turnover frequencies (TOFs) were determined by exponential fitting of the respective time-dependent decay on citral concentration of each reaction under the assumption of first-order kinetics and the characteristic data for Ru/Al₂O₃ obtained by ICP-OES and chemisorption, respectively (Table 3). For all listed reactions the accuracy of the fitting was checked and the regression coefficient was always greater than 0.967. Additionally, the initial site-time yields (STY [s⁻¹] [49]) of citral hydrogenation were calculated by multiplying the initial TOF with the initial

Table 2
Ru/Al₂O₃ catalysed citral hydrogenation with ionic liquids (ILs) as additives^a.

Entry	IL	m_{IL} [g]	X_{6h}^b [%]	S_{CAL}^c [%]	S_{G+N}^d [%]	S_{COL}^e [%]	S_{others}^f [%]
1	Without IL	–	>99	51	26	14	9
2	[BMIM][NTf ₂]	0.3	94	37	43	13	7
3	[HMIM][NTf ₂]	0.3	93	37	43	14	6
4	[BMIM][NTf ₂]	0.5	86	34	46	16	4

(a) Conditions: 1 g Ru/Al₂O₃, 373 K, 7 MPa H₂, 0.3 mol L⁻¹ citral in *n*-hexane, (b) citral conversion after 6 h reaction time (S - X plots given in Figs. 2–4), (c) citronellal selectivity, (d) geraniol and nerol selectivity, (e) citronellol selectivity, (f) selectivity towards 3,7-dimethyloctan-1-ol and non-identified products. Each selectivity at citral conversion of 50%.

Table 3Initial turnover frequencies and site-time-yields for Ru/Al₂O₃ catalysed citral hydrogenation (373 K, 7 MPa H₂) in presence of [NTf₂][−] based ionic liquids.

Entry	IL	m _{IL} [g]	Initial TOF ^a [$\times 10^{-2}$ s ^{−1}]	STY _{G+N} ^b [$\times 10^{-2}$ s ^{−1}]	STY _{CAL} ^b [$\times 10^{-2}$ s ^{−1}]	STY _{COL} ^b [$\times 10^{-2}$ s ^{−1}]	STY _{OTH} ^b [$\times 10^{-2}$ s ^{−1}]
1	–	–	14.0	2.8	9.9	0.5	0.8
2	[BMIM][NTf ₂]	0.3	7.2	2.2	4.2	0.5	0.3
3	[HMIM][NTf ₂]	0.3	6.8	2.1	3.7	0.6	0.4
4	[BMIM][NTf ₂]	0.5	4.8	1.5	2.7	0.4	0.2

^a Determined by exponential fitting ($c = c_0 e^{-kt}$) of c, t -plots ($r^2 > 0.967$) of the respective experiments, $\text{TOF} = k c_0 V_R M_{\text{Ru}} (D w_{\text{Ru}} m_{\text{cat}})^{-1}$, with $m_{\text{cat}} = 1$ g, $w_{\text{Ru}} = 0.042$, $D = 0.16$, $c_0 = 0.3$ mol L^{−1}, $V_R = 105$ mL.

^b Site-time-yields $\text{STY}_i = S_{i,t=0} \text{TOF}$: G + N = geraniol and nerol, CAL = citronellal, COL = citronellol, OTH = 3,7-dimethyloctan-1-ol and non-identified products.

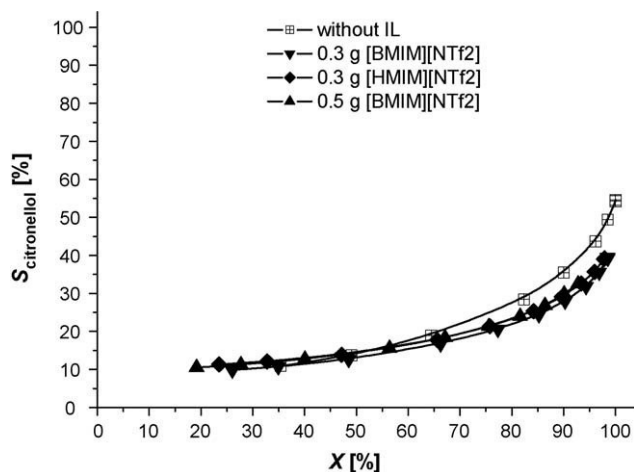


Fig. 4. $S_{\text{citronellol}}-X$ plot of Ru/Al₂O₃ catalysed citral hydrogenation with ionic liquids as additive, conditions: 1 g Ru/Al₂O₃, 373 K, 7 MPa H₂, 0.3 mol L^{−1} citral in *n*-hexane, 360 min (without IL), and 480 min (IL as additive), respectively.

selectivity of the respective product (determined by extrapolation of the $S-X$ plot towards $X = 0$) which are also shown in Table 3.

As expected, the reaction without presence of ionic liquid showed the highest TOF (0.140 s^{-1}) which decreased by a factor of about 3 with increasing ionic liquid mass reaching a minimum for 0.5 g [BMIM][NTf₂] (0.048 s^{-1}). Except for the initial TOF towards citronellol, all STYs were also lowered if an ionic liquid was present.

Especially for citronellal (product of C=C hydrogenation), the STY could be remarkably lowered by adding ionic liquids that decreased to a maximum factor of ~ 4 . In contrast, the STY of geraniol/nerol (products of C=O hydrogenation) was lowered to a much lesser extent (only factor ~ 2) and ranged between 1.5 – $2.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. In the case of citronellol (product of consecutive hydrogenation), a maximum could be observed by using 0.3 g [HMIM][NTf₂] ($6.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), which was in the same range than for the hydrogenation without ionic liquid ($5.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

4. Discussion

In good accordance to previous findings on citral hydrogenation over ionic liquid coated supported palladium catalysts [43,44] and over Pd/C with ILs as bulk solvents [37], where in both cases a decrease in pore volume and surface area by treatment with ionic liquids was observed, the modified textural properties may be attributed to an immobilisation of the ionic liquids into the pores indicating an in situ generation of the catalytically active material that was already shown for the addition of ILs onto supported Pd catalysts [43–45].

The selectivity pattern of the IL-free Ru/Al₂O₃ in our study is comparable to alumina supported Ru catalysts known for citral hydrogenation [16], where selectivities towards geraniol and nerol

are reported for citral hydrogenation on supported Ru catalysts [6,14,15,17,18,20,21,24,49] ranging from 13% [21] to 49% [50] at 50% citral conversion. This could be ascribed in general to the variety of the support material as well as aspects of catalyst preparation and chemical engineering, e.g. citral concentration and solvent.

By choosing *n*-hexane as solvent, formation of citronellal ethylacetal, which was described earlier for ruthenium on alumina in presence of ethanol [15], could be circumvented and findings by Vannice et al. [7] have shown that a general trend for the initial turnover frequency of citral consumption could not be determined by varying the solvent and its respective polarity. In addition, solvent variation on the silver catalysed citral hydrogenation revealed the highest selectivity towards geraniol and nerol at 30% conversion by the use of *n*-hexane [51]. The use of Al₂O₃ as support material hinders in general the production of isopulegol which was reported for Ru/SiO₂ in citral hydrogenation by Vannice et al. [6].

As previously shown on Pd/Polyaniline catalysts [44], an addition of ionic liquids leads to a decrease in the initial reaction rate and is also found in this study for Ru/Al₂O₃ catalysts. Because the results of nitrogen physisorption indicate coverage of the catalyst by the IL, the deposition of the latter onto the ruthenium surface influences the adsorption of citral and hydrogen. Furthermore, a decreased product desorption leading to an inhibition of active sites may be also taken into account. It has to be noted that the variation of the alkyl chain length of the imidazolium cation (butyl vs. hexyl) does not affect the selectivity pattern and the role of ionic liquid as modifier in this study is determined primarily by the physico-chemical properties, e.g. viscosity, density, that are less dependent on the type of alkyl chain.

Although [BMIM][NTf₂] and [HMIM][NTf₂] are weakly basic [42], the decrease in citral conversion in presence of the added ionic liquids should be interpreted by their low hydrogen solubility in comparison to organic solvents [52]. This phenomenon is discussed for ionic liquids as bulk solvents in citral hydrogenation on Pd/Al₂O₃ [11].

Similar to catalyst activity, the selectivity pattern will be modified by the ionic liquids, as it is observed for [BMIM][NTf₂] and [HMIM][NTf₂] in the present study with geraniol and nerol as favoured products. The preferred formation of the unsaturated alcohols can be attributed, in general, to the electron-donating properties of a second metal [1,2] or to Lewis-acidic sites activating the C=O group [1,2,17,23]. Besides the activation through a second metal, addition of bases, e.g. trimethylamine [22], improves also the selectivity towards geraniol and nerol in citral hydrogenation which is in good agreement to homogeneous or multiphase catalysis on ruthenium triphenylphosphine and TPPTS complexes, respectively [25–27]. The influence of alkali promoters on the ruthenium catalysed hydrogenation of 3-methyl-2-butenal (Prenal) was investigated by Blackmond et al. [53]. A polarisation of the C=O group by potassium ions favoured prenal hydrogenation towards prenal concomitant with a decrease in C=C group hydrogenation. For Pt catalysed liquid-phase hydrogenation of crotonaldehyde [54], addition of triphenylphosphine leads to a

decrease in activity whereas the selectivity towards crotyl alcohol was slightly enhanced.

The observed results in our study, namely that the formation of geraniol and nerol was enhanced in presence of $[\text{NTf}_2]^-$ based ILs, may be interpreted as a modifying effect by the IL, which inhibits primarily the C=C hydrogenation. The decrease in STY towards citronellal is more pronounced than for the unsaturated alcohols.

5. Conclusion

In the present study, ionic liquids act as modifiers on the alumina supported ruthenium catalysed citral hydrogenation influencing conversion and selectivity. It supports the findings on supported palladium citral hydrogenation in which ionic liquids have a role as modifier enabling a one-pot synthesis of the intermediate citronellal by inhibiting the consecutive hydrogenation to dihydrocitronellal. Now, by choosing an appropriate IL, the parallel reaction towards citronellal or geraniol/nerol, i.e. C=C vs. C=O hydrogenation, is modified, whereby the unsaturated alcohols are produced with improved selectivities in presence of $[\text{NTf}_2]^-$ based ionic liquids.

It is shown that the deposition of ionic liquids influences the site-time yields whereby the conversion level and citronellal formation rate is lowered. As it was recently shown for controlling selectivity of consecutive reaction pathways in the selective citral hydrogenation on dicyanamide modified palladium/support catalysts, the performance on $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ gives now an opportunity to influence the intramolecular selectivity and, thus, a parallel reaction. The observed effects are certainly helpful to control heterogeneously catalysed reactions by simplifying their complex reaction networks.

Acknowledgements

The authors want to thank Dipl.-Ing. K. Lehnert, Dipl.-Ing. A. Kyriopoulos and Dipl.-Ing. E. Paki for catalyst characterisation, Dipl.-Ing. M. Lucas for experimental assistance, and Dr. M. Steffan for fruitful discussions. P.C. acknowledges gratefully the financial support by the Fonds der chemischen Industrie.

References

- [1] P. Claus, Y. Önal, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2008 pp. 3308–3329.
- [2] P. Claus, *Top. Catal.* 5 (1998) 51–62.
- [3] P. Mäki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Appl. Catal. A* 292 (2005) 1–49.
- [4] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 81–126.
- [5] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *J. Catal.* 172 (1997) 46–54.
- [6] U.K. Singh, M.A. Vannice, *J. Catal.* 199 (2001) 73–84.
- [7] S. Mukherjee, M.A. Vannice, *J. Catal.* 243 (2006) 108–130.
- [8] C. Milone, M.L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S. Galvagno, *Chem. Commun.* (2002) 868–869.
- [9] B. Didillon, J.P. Candy, J.M. Bassett, J.P. Bournonville (Institut Francais du Petrole) US5118884, 1992.
- [10] M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* 73 (2001) 252–257.
- [11] M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 481–486.
- [12] M. Steffan, F. Klasovsky, J. Arras, C. Roth, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.* 350 (2008) 1337–1348.
- [13] F. Klasovsky, M. Steffan, J. Arras, J. Radnik, P. Claus, *Open Phys. Chem. J.* 1 (2007) 1–4.
- [14] S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Catal. Lett.* 18 (1993) 349–355.
- [15] G. Neri, L. Mercadante, A. Donato, A.M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.* 29 (1994) 379–386.
- [16] L. Mercadante, G. Neri, C. Milone, A. Donato, S. Galvagno, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 105 (1996) 93–101.
- [17] B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, P. Wang, I. Rodriguez-Ramos, *J. Catal.* 204 (2001) 450–459.
- [18] J. Alvarez-Rodriguez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, A. Arcoya-Martin, *Catal. Today* 107–108 (2005) 302–309.
- [19] D. Manikandan, D. Divakar, T. Sivakumar, *Catal. Lett.* 123 (2008) 107–114.
- [20] S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Catal. Lett.* 17 (1993) 55–61.
- [21] A.M. Silva, O.A.A. Santos, M.J. Mendes, E. Jordao, M.A. Fraga, *Appl. Catal. A* 241 (2003) 155–165.
- [22] T. Gerlach, H.G. Göbbel, F. Funke, K. Ebel, E. Schwab, S. Unverricht, R. Körner, L. Lobree (BASF) EP1317959, 2002.
- [23] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal. A* 205 (2001) 227–237.
- [24] J. Alvarez-Rodriguez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, A. Arcoya, *Micropor. Mesopor. Mater.* 110 (2008) 186–196.
- [25] K. Hotta, *J. Mol. Catal.* 29 (1985) 105–107.
- [26] J.M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang, F. Grass, *Organometallics* 10 (1991) 2126–2133.
- [27] Y. Önal, P. Claus, in: W. Leitner, M. Hölscher (Eds.), *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 23: Regulated Systems for Multiphase Catalysis, Springer, Berlin/Heidelberg, 2008, pp. 163–191.
- [28] R. Sheldon, *Chem. Commun.* (2001) 2399–2407.
- [29] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459–2477.
- [30] V.I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2615–2665.
- [31] C.P. Mehnert, E.J. Mozeleski, R.A. Cook, *Chem. Commun.* (2002) 3010–3011.
- [32] C.P. Mehnert, R.A. Cook, N.C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12932–12933.
- [33] A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* 117 (2005) 826–830.
- [34] M. Haumann, R. Fehrmann, *Chem. Rev.* 108 (2008) 1474–1497.
- [35] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 985–994.
- [36] R. Knapp, A. Jentys, J.A. Lercher, *Green Chem.* 11 (2009) 656–661.
- [37] K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, D.W. Rooney, *Green Chem.* 5 (2003) 448–453.
- [38] J.P. Mikkola, P. Virtanen, H. Karhu, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Green Chem.* 8 (2006) 197–205.
- [39] J.P. Mikkola, P.P. Virtanen, K. Kordas, H. Karhu, T.O. Salmi, *Appl. Catal. A* 328 (2007) 68–76.
- [40] J.P. Mikkola, J. Wärna, P. Virtanen, T. Salmi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 3932–3940.
- [41] D.R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G.B. Deacon, *Chem. Commun.* (2001) 1430–1431.
- [42] D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, K.M. Johansson, S.A. Forsyth, M. Forsyth, *Chem. Commun.* (2006) 1905–1917.
- [43] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun.* (2008) 4058–4060.
- [44] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, D. Ruppert, P. Claus, *Green Chem.* 11 (2009) 716–723.
- [45] J. Arras, M. Steffan, P. Claus, 1st SynTOP Smart Synthesis and Technologies for Organic Processes, VDI-Berichte 2039, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 2008, pp. 109–114.
- [46] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [47] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [48] G. Bergeret, G. Gallezot, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pp. 738–765.
- [49] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1905–1911.
- [50] J. Alvarez-Rodriguez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, A. Arcoya, *Appl. Catal. A* 366 (2009) 114–121.
- [51] M. Steffan, PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2008, p. 97.
- [52] P.J. Dyson, G. Laurenczy, A. Ohlin, J. Vallance, T. Welton, *Chem. Commun.* (2003) 2418–2419.
- [53] A. Waghay, J. Wang, R. Oukaci, D.G. Blackmond, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5954–5959.
- [54] M. Englisch, V.S. Ranade, J.A. Lercher, *Appl. Catal. A* 163 (1997) 111–122.

Jürgen Arras, Dominik Ruppert, Peter Claus,
„Einfluss ionischer Flüssigkeiten mit funktionalisierten Kationen auf die
Palladium katalysierte Flüssigphasenhydrierung von Citral“,
Chemie-Ingenieur-Technik **2009**, 81, 2007-2011.



Einfluss ionischer Flüssigkeiten mit funktionalisierten Kationen auf die palladiumkatalysierte Flüssigphasenhydrierung von Citral

Jürgen Arras, Dominik Ruppert und Peter Claus*

Herrn Prof. Wladimir Reschetilowski zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der palladiumkatalysierten Flüssigphasenhydrierung von Citral in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten fungieren diese als Modifikatoren in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivitätsverhalten. Um ihren Einfluss zu untersuchen, wurden 23 ionische Flüssigkeiten unterschiedlicher Struktur auf ihre Modifikatoreigenschaften in der Citralhydrierung an Pd/C näher untersucht. Dabei wirkten nitrilfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten ebenfalls selektivitätsfördernd zu Citronellal wie dicyanamidbasierte.

Schlagwörter: Hydrierung, Ionische Flüssigkeiten, Katalyse

Eingegangen: 31. Juli 2009; *revidiert:* 07. September 2009; *akzeptiert:* 05. Oktober 2009

1 Problemstellung

Heterogenkatalysierte Hydrierungen organischer Substrate nehmen in industriellen Prozessen eine Schlüsselrolle ein. Beispielsweise sind über den α,β -ungesättigten Aldehyd Citral (3,7-Dimethyloctadien-2,6-al) wertvolle Aroma- und Duftstoffe durch dessen Flüssigphasenhydrierung zugänglich. Aufgrund der drei Doppelbindungen eignet sich außerdem die Citralhydrierung zum Studium verschiedener Katalysatoreigenschaften. So können beispielsweise neben der Wahl des Aktivmetalls [1–3] ggf. auch Zweitmetalle [4], Trägermaterialien [5] oder Lösungsmittel [6, 7] das Selektivitätsmuster beeinflussen. Studien zur Citralhydrierung an Palladium/Träger-Kontakten zeigten die bevorzugte Citronellalbildung mit anschließender Folgereaktion zu Dihydrocitronellal als wesentliche Reaktionsfolge auf (Schema 1) [1, 8, 9].

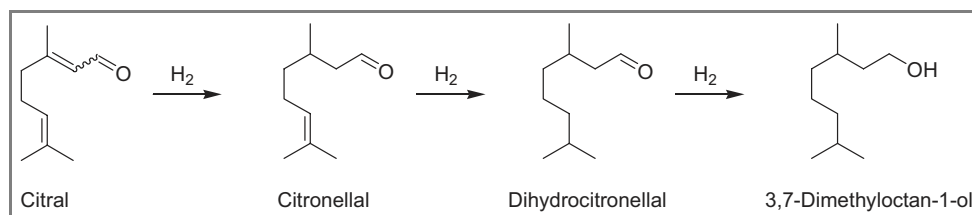
Unter anderem wegen ihres vernachlässigbaren Dampfdruckes werden ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, IL) vermehrt in der Katalyse eingesetzt [10]. Speziell die SILP-

(supported ionic liquid phase) [11, 12] und SCILL- (solid catalyst ionic liquid layer) [13] Katalyse, bei denen die ionische Flüssigkeit als dünne Schicht auf ein poröses Trägermaterial aufgebracht wird, ermöglichen neue Reaktionskonzepte, die bereits in der Hydrierung von Olefinen angewandt wurden [11, 13]. Der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der Palladium/Träger-katalysierten Citralhydrierung wurde bereits beschrieben [14, 15], wobei aufgrund der geringeren Wasserstofflöslichkeit in der ionischen Flüssigkeit eine Umsatzminderung gegenüber herkömmlichen, organischen Lösungsmitteln beobachtet wurde. Darüber hinaus können ILs auch als Stabilisator zur Katalysatorsynthese dienen [16].

Wir konnten kürzlich zeigen, dass dicyanamidbasierte, ionische Flüssigkeiten einen promotierenden Effekt bezüglich der Citronellalselektivität in der Citralhydrierung an Palladium/Träger-Katalysatoren ausüben [17, 18]. Durch Verwendung palladiumhaltiger SCILL-Katalysatoren gelang die Eintopfsynthese von Citronellal durch heterogenkatalysierte Hy-

Über den α,β -ungesättigten Aldehyd Citral (3,7-Dimethyloctadien-2,6-al) sind wertvolle Aroma- und Duftstoffe zugänglich.

Die Citralhydrierung eignet sich zum Studium verschiedener Katalysatoreigenschaften.



Schema 1. Reaktionsnetzwerk der Citralhydrierung.

Zur Untersuchung einer breiten Anzahl ionischer Flüssigkeiten stand ein Parallelreaktorsystem, bestehend aus fünf einzelnen Edelstahlreaktoren zur Verfügung.

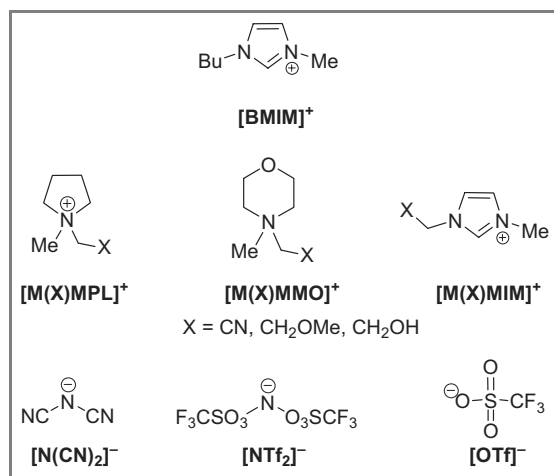
drierung ausgehend von Citral, wobei die Folgereaktion zu Dihydrocitronellal vollständig inhibiert wurde. Unsere Untersuchungen zur Citralhydrierung beschränkten sich bisher auf eine geringe Anzahl an ionischen Flüssigkeiten [17 – 19], wobei bereits ein deutlicher Einfluss – hervorgerufen durch die Substitution des Anionentyps ($[\text{NTf}_2]^-$ vs. $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$) – bezüglich der Aktivität und des Selektivitätsmusters festzustellen war.

Ziel der Studie war es daher, weitere Anionen unterschiedlichen Typs zu untersuchen. Darüber hinaus sollte durch Verwendung funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten (sog. *task-specific ionic liquids*) [20], die funktionelle Gruppen an der Kationenalkylkette aufweisen, der Kationeneinfluss näher verstanden werden. Hierzu wurde in einem Parallelreaktorsystem eine Reihe ionischer Flüssigkeiten (insgesamt 23) als Additiv zu katalytisch aktivem Pd/C in der Flüssigphasenhydrierung von Citral eingesetzt, wobei bemerkenswerte Selektivitätsveränderungen bezüglich des Referenzexperiments ohne ionische Flüssigkeit in einem größeren, herkömmlichen Batchreaktor unter Aufnahme eines Selektivitäts-Umsatz-Profiles nochmals validiert wurden.

2 Experimentelle Arbeiten

2.1 Verwendete ionische Flüssigkeiten und Katalysatorpräparation

Neben konventionellen wurden auch funktionalisierte ionische Flüssigkeiten eingesetzt, die Nitril-, Methoxy- oder Hydroxygruppen in den Alkylketten des Kations (z. B. Imidazolium-, Pyrrolidinium-, Morpholiniumkationen) aufweisen (Schema 2). Sämtliche ionische



Schema 2. Strukturtypen der in dieser Untersuchung verwendeten ionischen Flüssigkeiten.

Flüssigkeiten wurden von Merck bezogen bzw. zur Verfügung gestellt.

Angelehnt an das für Pd/C-SCILL ausgearbeitete Herstellverfahren [18] wurden die Katalysatoren über eine incipient-wetness-Imprägnierung in Aceton mit ionischer Flüssigkeit ($[\text{M}(\text{CN})\text{MIM}][\text{NTf}_2]$, $[\text{M}(\text{CN})\text{MPL}][\text{NTf}_2]$ sowie $[\text{M}(\text{CN})\text{MMO}][\text{NTf}_2]$) präpariert.

2.2 Citralhydrierung im Parallelreaktorsystem

Zur Untersuchung einer breiten Anzahl ionischer Flüssigkeiten stand ein Parallelreaktorsystem, bestehend aus fünf einzelnen Edelstahlreaktoren (Parr Inst., 50 mL), zur Verfügung [21]. Alle Reaktoren konnten einzeln über ein EDV-Programm elektrisch thermostatisiert werden, wobei die Reaktionsgemische magnetisch gerührt wurden. Die Reaktorbeaufschlagung mit Inert- oder Reaktivgas erfolgte sowohl über Nadelventilsteuerung als auch über Massendurchflussregler; letztere erlaubten isobare Reaktionsbedingungen jedes einzelnen Reaktors.

Zur Versuchsdurchführung wurde Pd/C (Palladium auf Aktivkohle, Aldrich, 30 mg) und ggf. ionische Flüssigkeit (30 mg) in die einzelnen Reaktoren vorgelegt und jeweils mit der Substratlösung (10 mL, $c_{\text{Citral},0} = 1,1 \text{ mol L}^{-1}$ in *n*-Hexan) überschichtet. Nach Anschluss der Reaktoren an die Gasversorgung wurde dreimal mit Argon (2 MPa) beaufschlagt und unter Umgebungsdruck über ein Temperaturprogramm auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt; der Startpunkt der Reaktion wurde durch Wasserstoff-Beaufschlagung (2 MPa) festgelegt.

Die nach dem Ausbau entnommenen Reaktionsmischungen wurden mittels temperaturprogrammierter Kapillar-Gaschromatographie (HP 6890, FID-Betrieb) über eine Säule des Typs Agilent DB-Wax ($l = 30 \text{ m}$, $d_i = 0,25 \text{ mm}$, $t_f = 0,25 \mu\text{m}$) analysiert.

2.3 Citralhydrierung im Batchreaktor

Weiterführende Versuche wurden in einem Edelstahl-Rührautoklaven (Parr Instr., 300 mL) durchgeführt, der im Unterschied zum Parallelreaktorsystem eine Probenentnahme während der Reaktion gestattet. Nach Vorlegen des Katalysators ($m_{\text{Kat}} = 0,2\text{--}0,5 \text{ g}$) in den Reaktor wurde die Hydrierlösung (80 mL *n*-Hexan, 20 mL Citral (Merck), 5 mL *n*-Tetradecan als interner GC-Standard, entspricht $1,1 \text{ mol L}^{-1}$) zugegeben, die Mischung unter Rühren (500 rpm) dreimal mit 20 bar Argon inertisiert

und unter Atmosphärendruck auf 323 K aufgeheizt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde mit Wasserstoff ($p(\text{H}_2) = 2 \text{ MPa}$) beaufschlagt, was gleichzeitig den Startpunkt der Reaktion darstellt. Proben der Reaktionsmischung wurden in periodischen Zeitintervallen entnommen und wie in Abschn. 2.2. beschrieben mittels Gaschromatographie analysiert.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Citralhydrierung im Parallelreaktorsystem

Der Einsatz des nicht-modifizierten Pd/C-Katalysators in allen Reaktoren zeigte reproduzierbare Ergebnisse und ein Einfluss der Reaktoren auf Aktivität und Selektivitätsverhalten ist auszuschließen. So wurde bei einer Betriebstemperatur von 323 K und 2 MPa Reaktionsdruck ein weites Fortschreiten der Hydrierung beobachtet und unter vollständigem Citralumsatz Dihydrocitronellal bereits als Hauptprodukt gewonnen. Die Selektivitäten zu Dihydrocitronellal betrugen im Mittel (86 ± 4) % sowie für Citronellal (9 ± 6) % (Tab. 1, Eintrag 1).

Versuche unter Zugabe ionischer Flüssigkeiten mit Butylmethylimidazolium-Kation und variablem Anion wiesen im Vergleich zu Versuchen mit Pd/C eine geringere Dihydrocitronellal-Selektivität auf ($S_{\text{DHC}} = 0\text{--}52$ %, Tab. 1, Einträge 6 bis 2) und damit verbunden eine Zunahme der Citronellal-Selektivität ($S_{\text{CAL}} = 38\text{--}98$ %, Tab. 1, Einträge 2 bis 6). Mit Ausnahme von [BMIM][NTf₂] ist zudem der Citralumsatz bei den restlichen ionischen Flüssigkeiten verringert und es ergibt sich eine Reihenfolge: $[\text{N}(\text{CN})_2]^- < [\text{OTf}]^- < [\text{BF}_4]^- < [\text{PF}_6]^- < [\text{NTf}_2]^-$. Die geringere Aktivität bei Zu-

gabe ionischer Flüssigkeiten geht einher mit Ergebnissen kinetischer Untersuchungen, wobei die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit durch ionische Flüssigkeiten herabgesetzt wird [18]. Weiterhin wird vermutet, dass sich während der Reaktion ein dünner Film an ionischer Flüssigkeit auf dem katalytisch aktiven Material abscheidet und umsatzmindernd wirkt [17, 18]. Aufgrund der Umsatzabhängigkeit der Produktselektivitäten, die einen Vergleich von Selektivitäten bei gleichem Umsatz erfordert, kann über den Selektivitätswechsel in Anwesenheit ionischer Flüssigkeiten nur bedingt auf einen Einfluss von ionischen Flüssigkeiten geschlossen werden. Die hohe Selektivität zu Citronellal von 98 % bei 36 % Citralumsatz bestätigt allerdings frühere Resultate [17, 18].

Durch Substitution der Alkylkette des Kations [NTf₂]-basierter ionischer Flüssigkeiten (*task-specific ILs*) wurden unterschiedliche Umsatzgrade sowie Selektivitätsmuster erzielt, wobei die Kationenhauptstruktur (Imidazolium, Pyrrolidinium, N-Methylmorpholinium) von geringerer Bedeutung ist und hauptsächlich durch die Seitengruppe, d. h. $-\text{CH}_2\text{CN}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, die Selektivität beeinflusst wird (Tab. 2). Im Falle von $-(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ und $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (Tab. 2, Einträge 1 bis 6) befinden sich die Citronellal-Selektivitäten im Bereich der für [BMIM][PF₆] und [BMIM][BF₄] gefundenen und verändern diese unwesentlich. Dagegen wird in Anwesenheit einer Nitrilgruppe (Tab. 2, Einträge 7 bis 9) und unabhängig vom verwendeten Kationentyp die Citronellal-Selektivität selbst bei vollständigem Umsatz beträchtlich auf bis zu 85 % erhöht und lässt unter Einbezug aller durchgeführten Versuche die Vermutung zu, dass eine besondere Wechselwirkung zwischen dem Kation und Aktivmetall zu bestehen scheint.

In Anwesenheit einer Nitrilgruppe und unabhängig vom verwendeten Kationentyp wird die Citronellal-Selektivität selbst bei vollständigem Umsatz beträchtlich auf bis zu 85 % erhöht.

Tabelle 1. Selektivitäten der Citralhydrierung mit Butylmethylimidazolium-basierten ([BMIM]⁺) ionischen Flüssigkeiten als Additive im Fünffach-Parallelreaktorsystem.

Eintrag	IL	$X_{\text{Citral}} / \%$ ^a	$S_{\text{CAL}} / \%$ ^b	$S_{\text{DHC}} / \%$ ^c	$S_{\text{ISO}} / \%$ ^d	$S_{\text{AND}} / \%$ ^e
	–	100	16	79	–	5
1	–	100	9	86	–	6
2	[BMIM][NTf ₂]	100	38	52	–	10
3	[BMIM][PF ₆]	88	58	24	1	17
4	[BMIM][BF ₄]	76	61	21	3	15
5	[BMIM][OTf]	48	64	8	10	18
6	[BMIM][N(CN) ₂]	36	98	–	–	2

^a Umsätze (X) nach 6 h Reaktionszeit unter folgenden Bedingungen: 30 mg Pd/C, 30 mg ionische Flüssigkeit (IL), 323 K, 2 MPa H₂, 1,1 mol L⁻¹ Citral, $V_{\text{Lösung}} = 10 \text{ mL}$, 960 rpm; ^b Selektivität zu Citronellal; ^c Selektivität zu Dihydrocitronellal; ^d Selektivität zu Isocitral (3,7-Dimethylocta-2,7-dienal); ^e Selektivität zu Citronellol, 3,7-Dimethyloctan-1-ol und nicht identifizierte Produkte

Tabelle 2. Selektivitäten der Citralhydrierung mit funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten (*task-specific ILs*) als Additive im Fünffach-Parallelreaktorsystem.

Eintrag	IL	$X_{\text{Citral}} / \%$ ^a	$S_{\text{CAL}} / \%$ ^b	$S_{\text{DHC}} / \%$ ^c	$S_{\text{ISO}} / \%$ ^d	$S_{\text{AND}} / \%$ ^e
1	[M(CH ₂ OMe)MIM][NTf ₂]	100	56	32	–	12
2	[M(CH ₂ OMe)MPL][NTf ₂]	87	62	18	1	19
3	[M(CH ₂ OMe)MMO][NTf ₂]	81	63	17	2	18
4	[M(CH ₂ OH)MIM][NTf ₂]	74	61	14	4	21
5	[M(CH ₂ OH)MPL][NTf ₂]	74	61	13	4	22
6	[M(CH ₂ OH)MMO][NTf ₂]	77	62	16	3	19
7	[M(CN)MIM][NTf ₂]	100	85	7	–	8
8	[M(CN)MPL][NTf ₂]	97	85	7	–	8
9	[M(CN)MMO][NTf ₂]	100	66	24	–	10

^a Umsätze (X) nach 6 h Reaktionszeit unter folgenden Bedingungen: 30 mg Pd/C, 30 mg ionische Flüssigkeit (IL), 323 K, 2 MPa H₂, 1,1 mol L⁻¹ Citral, $V_{\text{Lösung}} = 10$ mL, 960 rpm; ^b Selektivität zu Citronellal; ^c Selektivität zu Dihydrocitronellal; ^d Selektivität zu Isocitral (3,7-Dimethylocta-2,7-dienal); ^e Selektivität zu Citronellol, 3,7-Dimethyloctan-1-ol und nicht identifizierte Produkte

Die Selektivitäts- und Ausbeutesteigerung unter Anwesenheit nitrilfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten steht in Analogie mit dicyanamidbasierten ionischen Flüssigkeiten als Promotoren.

3.2 Citralhydrierung mit nitrilfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten

Zur Validierung der Ergebnisse mit nitrilfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten diente ein Batchreaktor mit periodischer Probenentnahme, um Selektivitäts-Umsatz-Diagramme für alle drei nitrilfunktionalisierten Kationenvarianten aufzunehmen (Abb. 1). Hierbei wurden SCILL-Katalysatoren mit einem Massenverhältnis IL–Pd/C von 3:2 eingesetzt. Zudem ist als Referenz der Selektivitäts-Umsatz-Verlauf des Versuchs für nicht-modifiziertes Pd/C dargestellt [17].

Alle drei ionischen Flüssigkeiten zeigen erhöhte Selektivitäten zu Citronellal bei einem Citralumsatz von 90 % ($S = 90$ % für [M(CN)MIM]⁺, $S = 84$ % für [M(CN)MPL]⁺

bzw. $S = 74$ % für [M(CN)MMO]⁺), wogegen die Citronellalselektivität beim Versuch ohne ionische Flüssigkeit lediglich 67 % betrug. Bei Verwendung von [M(CN)MIM][NTf₂] lag die Citronellal-Selektivität über einen breiten Umsatzbereich bei teilweise über 90 % und wurde in unseren bisherigen Studien lediglich mit dicyanamidhaltigen ionischen Flüssigkeiten erzielt. Außerdem konnte die Ausbeute an Citronellal im Vergleich zum Versuch ohne ionische Flüssigkeit nach sechs Stunden Reaktionszeit auf 86 % gesteigert werden (Tab. 3). Die Selektivitäts- und Ausbeutesteigerung unter Anwesenheit nitrilfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten steht daher in Analogie mit dicyanamidbasierten ionischen Flüssigkeiten als Promotoren. Hierbei wurde die Verbesserung der Citronellalselektivität auf eine Wechselwirkung zwischen Palladium und [N(CN)₂]⁻ sowie auf eine Bedeckung der Pd-Nanopartikel durch ionische Flüssigkeit zurückgeführt [18]. Allerdings wird die Folgehydrierung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht sonderlich inhibiert, nach vollständigem Umsatz wird Citronellal umgesetzt. Es ist jedoch anzumerken, dass mit steigender Masse an verwendeter ionischer Flüssigkeit ebenso die Selektivität zu Citronellal positiv zu beeinflussen ist [18].

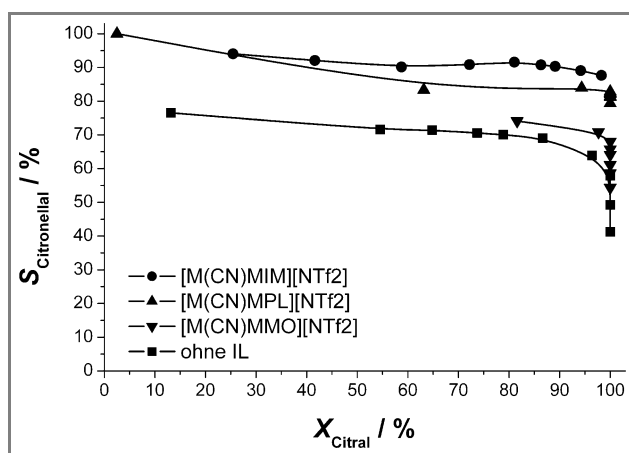


Abbildung 1. $S_{\text{Citronellal}}, X_{\text{Citral}}$ -Verläufe von Versuchen mit nitrilfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten als SCILL-Katalysator unter folgenden Bedingungen im Batchautoklaven: 200 mg Pd/C, 300 mg ionische Flüssigkeit, 323 K, 2,0 MPa H₂, 1,1 mol L⁻¹ Citral, $V_{\text{Lösung}} = 105$ mL, 1200 rpm, 6 h; Versuch ohne IL bei 1,1 MPa H₂.

4 Schlussfolgerungen

In einem aus fünf parallelen Batchreaktoren bestehenden System konnte eine breite Variation ionischer Flüssigkeiten unterschiedlichem Kationen- und Anion-Typs als Modifikatoren in der Flüssigphasenhydrierung von Citral an Pd/C-Katalysatoren untersucht wer-

Tabelle 3. Ausbeuten der Citralhydrierung mit nitrilfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten als SCILL-Katalysator im Batchreaktor.

Eintrag	IL	X _{Citral} / % ^a	Y _{CAL} / % ^b	Y _{DHC} / % ^c	Y _{AND} / % ^d
1	[M(CN)MIM][NTf ₂]	98	86	5	7
2	[M(CN)MPL][NTf ₂]	100	79	11	10
3	[M(CN)MMO][NTf ₂]	100	54	35	11
4	– ^e	100	41	49	10

^a Umsätze (X) nach 6 h Reaktionszeit unter folgenden Bedingungen: 200 mg Pd/C, 300 mg ionische Flüssigkeit, 323 K, 2,0 MPa H₂, 1,1 mol L⁻¹ Citral, V_{Lösung} = 105 mL, 1200 rpm, 6 h; ^b Ausbeute zu Citronellal; ^c Ausbeute zu Dihydrocitronellal; ^d Ausbeute zu Citronellol, 3,7-Dimethyloctan-1-ol und nicht identifizierte Produkte; ^e Referenzversuch bei 1,1 MPa H₂ (siehe Lit. [17])

den, wobei tatsächlich eine Leitstruktur für eine erhöhte Selektivität zugunsten Citronellals festzustellen ist. Neben dicyanamidbasierten ionischen Flüssigkeiten gestatten auch nitrilfunktionalisierte Imidazolium- sowie Pyrrolidiniumkationen eine vornehmliche Bildung des Citronellals mit Ausbeuten bis zu 85 % bei vollständigem Citralumsatz, die durch scale-up in einem größeren Batchreaktor bestätigt werden konnte. Allerdings konnte bei quantitativem Citralumsatz die Folgehydrierung zu Dihydrocitronellal durch nitrilfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten nicht vollständig inhibiert werden, was auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen Aktivmetall und ionischer Flüssigkeit gegenüber dicyanamidbasierten ionischen Flüssigkeiten schließen lässt.

Die Autoren danken Dipl.-Ing. Yalda Shayeghi und Niu Jian für die experimentelle Unterstützung. Desweiteren sei der Firma Merck KGaA für die Bereitstellung mehrerer ionischen Flüssigkeiten gedankt. P. C. dankt dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Prof. Dr. P. Claus

(claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de),

Dipl.-Ing. J. Arras,

Dipl.-Ing. D. Ruppert,

Ernst-Berl-Institut, Technische Chemie II,

Fachbereich Chemie, Technische Universität

Darmstadt, Petersenstraße 20,

D-64287 Darmstadt, Germany

Literatur

- [1] U. K. Singh, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2001**, 199, 73. DOI: 10.1006/jcat.2000.3157.
- [2] M. Steffan, A. Jakob, P. Claus, H. Lang, *Catal. Commun.* **2009**, 10, 437. DOI: 10.1016/j.cat.com.2008.10.003.
- [3] F. Klasovsky et al., *Open Phys. Chem. J.* **2007**, 1, 1.
- [4] B. Didillon, J. P. Candy, J. M. Bassett, J. P. Bournonville, *US Patent* 5 118 884, 1992.
- [5] M. Steffan et al., *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1337. DOI: 10.1002/adsc.200800035.
- [6] S. Mukherjee, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2006**, 243, 108. DOI: 10.1016/jcat.2006.06.021.
- [7] M. Steffan, Heterogen katalysierte Selektivhydrierung von Citral in der Flüssigphase, *Dissertation*, TU Darmstadt **2008**.
- [8] M. A. Aramendia et al., *J. Catal.* **1997**, 172, 46. DOI: 10.1006/jcat.1997.1817.
- [9] V. Satagopan, S. B. Chandalia, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1994**, 59, 257. DOI: 10.1002/jctb.280590308.
- [10] V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2615. DOI: 10.1021/cr050948h.
- [11] C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* **2002**, 3010. DOI: 10.1039/b210214e.
- [12] M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1474. DOI: 10.1021/cr078374z.
- [13] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, 30, 985. DOI: 10.1002/ceat.200700050.
- [14] K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, D. W. Rooney, *Green Chem.* **2003**, 5, 448. DOI: 10.1039/b305633c.
- [15] M. Steffan et al., *Chem. Eng. Technol.* **2007**, 30, 481. DOI: 10.1002/ceat.200600286.
- [16] J. P. Mikkola et al., *Green Chem.* **2006**, 8, 197. DOI: 10.1039/b508033aö.
- [17] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun.* **2008**, 4058. DOI: 10.1039/b810291k.
- [18] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, D. Ruppert, P. Claus, *Green Chem.* **2009**, 11, 716. DOI: 10.1039/b822992a.
- [19] J. Arras, M. Steffan, P. Claus in *VDI-Berichte* 2039, VDI-Verlag, Düsseldorf **2008**, 109.
- [20] Z. Fei, T. J. Geldbach, D. Zhao, P. J. Dyson, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2122. DOI: 10.1002/chem.200500581.
- [21] M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, 73, 252.

Jürgen Arras, Elisabeth Paki, Christina Roth, Jörg Radnik, Martin Lucas, Peter Claus,
„How a supported metal is influenced by an ionic liquid: In-depth
characterization of SCILL-type palladium catalysts and their hydrogen
adsorption“,
Journal of Physical Chemistry C **2010**, *114*, 10520-10526.

How a Supported Metal Is Influenced by an Ionic Liquid: In-Depth Characterization of SCILL-Type Palladium Catalysts and Their Hydrogen Adsorption

Jürgen Arras,[†] Elisabeth Paki,[†] Christina Roth,[‡] Jörg Radnik,[§] Martin Lucas,[†] and Peter Claus^{*,†}

Ernst-Berl Institute, Chemical Technology II, Department of Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt, Germany, Renewable Energies, Institute for Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 23, 64287 Darmstadt, Germany, and Leibniz Institute for Catalysis, Albert-Einstein-Strasse 29a, 18059 Rostock, Germany

Received: February 23, 2010; Revised Manuscript Received: April 13, 2010

A novel approach to tremendously influence the gas adsorption behavior of heterogeneous metal catalysts consists of adding a small quantity of an ionic liquid during the catalyst synthesis yielding a supported catalyst with an ionic liquid layer (SCILL). Herein, SCILL-type catalysts derived from silica-supported palladium were characterized by means of ICP-OES, TPR, X-ray absorption spectroscopy (XANES/EXAFS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), hydrogen pulse chemisorption, and differential scanning hydrogen adsorption calorimetry. EXAFS analysis of SCILL-type palladium catalysts did not indicate significant changes in the bulk properties of Pd compared to untreated Pd/SiO₂, the results are in good agreement with metallic Pd. XPS analysis revealed a more oxidized Pd surface if Pd/SiO₂ was treated with ionic liquids. In the case of [BMIM][N(CN)₂], Pd(II) species were present in part indicating a complexation of palladium by [N(CN)₂][−]. Hydrogen uptakes determined by pulse chemisorption varied between 38 and 609 μmol g_{Pd}^{−1} depending on the chosen IL, IL content, and temperature and were decreased in comparison to Pd/SiO₂ without IL. The initial heats of hydrogen adsorption were also affected in the presence of ionic liquids and were lowered compared to those of the untreated Pd/SiO₂. Mechanisms showing how the ionic liquids interact with the active palladium site are proposed and might be in summary interpreted as a ligand effect by the ionic liquid similar to the influence of second metals in bimetallic catalysts.

1. Introduction

Over the past years, ionic liquids were applied as catalysts in different manner,^{1–5} e.g. as support ionic liquid phase (SILP) catalyst^{6–8} or as solid catalyst with ionic liquid layer (SCILL).⁹ In both concepts, the IL was immobilized on a porous solid. In a similar fashion, IL-coated palladium catalysts were introduced for citral hydrogenation.¹⁰

Recently, we could show that applying dicyanamide-based ionic liquids¹¹ improves the selectivity toward citronellal (3,7-dimethylocten-6-al) in citral (3,7-dimethyloctadien-2,6-al) hydrogenation.^{12,13} At optimized reaction conditions and full citral conversion in a batch reactor, a quantitative yield of citronellal was obtained on palladium SCILL catalysts, whereas the respective IL-free catalyst gave only 41% citronellal yield.¹² By using citronellal as reactant, the hydrogenation toward the consecutive product was inhibited on dicyanamide-based SCILL-Pd catalysts.¹² Moreover, the selectivity toward citronellal depends on the chosen amount of dicyanamide-based ionic liquid, as runs on catalysts with decreased IL loading resulted in citronellal selectivities lower than 99%.^{12,13} CO chemisorption of the chosen catalysts showed a decreased uptake in the presence of the ionic liquid indicating a coverage of palladium by the ionic liquid.¹³ Furthermore, nitrogen physisorption

revealed a decrease in BET surface area assuming a deposition of the IL as thin layer.^{12–14}

Studies on IL-coated platinum catalysts for ethylene hydrogenation were performed including IR, NMR, and X-ray adsorption spectroscopy.¹⁵ It was suggested that the IL prevents metal particles from oxidation.¹⁵

However, it is not fully understood how the ionic liquid interacts with the catalytic active palladium to explain its promoting effect in citral hydrogenation. Furthermore, the adsorption of reactants like hydrogen might play an evident role in selective hydrogenation. Adsorption studies on IL-coated supported metal catalysts are unknown. It is generally assumed that the solubility of hydrogen in ionic liquids is lower than that in organic solvents,^{16,17} possibly affecting the activity of Pd/C catalysts in citral hydrogenation with ILs as bulk solvents.¹⁸

The aim of this study was to investigate—for the first time—the influence of various ionic liquids (Figure 1) as liquid layer onto supported palladium catalysts on the adsorption of hydrogen, which was determined by conventional catalyst characterization methods^{19–27} like pulse chemisorption of hydrogen and differential scanning calorimetry. Temperature-programmed techniques, ICP-OES, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray absorption spectroscopy were used to elucidate several properties of IL-free and IL-coated supported palladium catalysts. Besides the ionic liquids already used as additive for supported palladium catalysts on the basis of [NTf₂][−] or [N(CN)₂][−],^{12,13,28} also the chemisorption behavior of hydrogen on Pd/SiO₂ coated with ILs based on the ammonium cation or acetate anion was studied.

* To whom correspondence should be addressed. Tel.: +49 6151 16 5369. Fax: +49 6151 16 4788. E-mail: claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de.

[†] Ernst-Berl Institute, Chemical Technology II, Department of Chemistry, Technische Universität Darmstadt.

[‡] Renewable Energies, Institute for Materials Science, Technische Universität Darmstadt.

[§] Leibniz Institute for Catalysis.

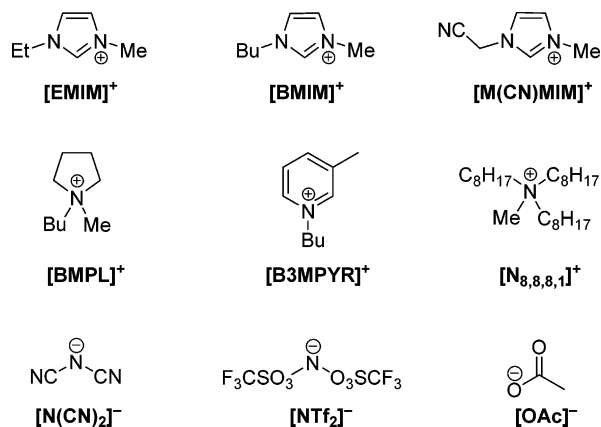


Figure 1. Applied cation and anion types for ionic liquids used in this study. Abbreviations of the chosen ionic liquids and their IUPAC names: [BMIM][N(CN)₂] = 1-butyl-3-methylimidazoliumdicyanamide, [BMIM][NTf₂] = 1-butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [BMPL][N(CN)₂] = 1-butyl-1-methylpyrrolidiniumdicyanamide, [B3MPYR][N(CN)₂] = 1-butyl-3-methylpyridiniumdicyanamide, [BMPL][NTf₂] = 1-butyl-1-methylpyrrolidinium-bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [M(CN)MIM][NTf₂] = 1-cyanomethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [N_{8,8,8,1}][NTf₂] = methyltrioctylammonium-bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, and [EMIM][OAc] = 1-ethyl-3-methylimidazoliumacetate.

2. Experimental Section

2.1. Preparation of Ionic Liquid-Coated Materials. The IL-free catalyst Pd/SiO₂ was prepared by using an incipient-wetness technique with palladium(II) acetate as precursor followed by drying and hydrogen reduction at 373 K, which is described in detail elsewhere.^{12,13} According to results obtained by TPR (section 3.2) the material was reduced in a flow of hydrogen (187 mL min⁻¹) to 623 K (β = 10 K min⁻¹, 1 h isotherm).

Then, Pd/SiO₂ was split into several fractions and coated with various ionic liquids (e.g., [BMIM][N(CN)₂], [BMIM][NTf₂]; Figure 1) at different weight percentage, according to a known incipient-wetness technique.^{12,13}

2.2. ICP-OES. For determining the palladium content of the materials, ICP-OES was carried out on a Spectro Modula. Prior to analysis, the samples were diluted under microwave heating in a mixture of aqua regia/HF (1:1 v/v).

2.3. Temperature-Programmed Reduction and Pulse Chemisorption. Temperature-programmed reduction and desorption (TPR/D) and pulse adsorption measurements were carried out on a TPDRO 1100 (Porotec/Thermo Electron) equipped with quartz reactors and thermal conductivity detector (TCD) allowing in situ/oxygen-free reductive and desorptive treatment of catalysts (with T_{\max} = 1373 K) prior to analysis. Besides argon (99.999%, Linde) as purge gas, hydrogen (99.999%, Linde) was used as sorptive and a hydrogen/argon mixture (4.95% v/v H₂) as reductive gas, respectively.

In a typical experiment, the reactor was loaded with the sample (80–300 mg), closed, and connected to the gas supply and the detector. Through a temperature-controlled oven, the sample was heated (β = 10 K min⁻¹) to the desired temperature (323–673 K) with either hydrogen/argon (TPR, 20 mL min⁻¹) or argon (TPD, 20 mL min⁻¹).

Then, pulse hydrogen adsorption was conducted in a flow of argon (20 mL min⁻¹) at isothermal conditions (323–373 K), whereby several pulses of hydrogen (V_{loop} = 450 μ L corresponding to $n_{\text{H}_2}(\text{STP})$ = 20.1 μ mol, Δt = 8–10 min) were released onto the sample. All samples were prereduced and predesorbed in situ under the same conditions (heated to 423

K with 10 K min⁻¹, 60 min hold, 20 mL min⁻¹ H₂, and Ar, respectively). Due to the different palladium contents of the materials, higher masses had to be introduced for the measurement on IL-coated Pd/SiO₂ to ensure a constant palladium mass (~4 mg). The first chemisorption was carried out at 323 K, which is the reaction temperature for citral hydrogenation,^{12,13} then after a further desorption step, a second pulse adsorption was carried out at 373 K. Typically for both cases, the first two pulses were necessary to ensure full adsorption. An average peak area could be obtained for the determination of the hydrogen uptake within an experimental error of 0.4%. Ambient temperature and pressure were recorded for normalization of the concentration of the hydrogen pulses.

To avoid a decomposition of the ionic liquids during a TP experiment on ionic liquid coated materials, as was recently found by combustion calorimetry on [BMIM][N(CN)₂]²⁹ and differential scanning calorimetry on [BMIM][N(CN)₂] with Ru/Al₂O₃,³⁰ all samples were heated to a maximum temperature of 423 K to exclude effects through different pretreatment.

2.4. X-ray Absorption Spectroscopy. For the structural characterization of the catalysts, X-ray absorption spectroscopy (XANES and EXAFS) was carried out at the large scale synchrotron facility Hasylab at Deutsches Elektronen-Synchrotron (Desy), Hamburg. At beamline X1, the X-ray absorption spectra of the Pd K edge (24.35 keV) were recorded at an energy of 4.44 GeV and a positron beam current of at least 108 mA. Using a Pd metal foil as a reference, the experiments were conducted in transmission mode within an energy range from 24.2 to 25.4 keV. Avoiding higher harmonics present in the X-ray beam, a Si(311) double-crystal monochromator was applied and tuned to 50% intensity. Intensities of the incident and transmitted beam, respectively, were detected by three gas-filled ion chambers in series.

The program package WinXAS³¹ was applied for qualitative comparisons of the XANES region only, whereas the XDAP code developed by Vaarkamp et al.³² was used to extract the EXAFS data from the recorded raw data. A modified Victoreen curve was used to subtract the pre-edge and normalization obtained by dividing the absorption spectrum by the height of the absorption edge at 50 eV above the edge.^{33,34} The background of the spectrum was fitted by a spline function defined by

$$\sum_{i=1}^{\text{NPTS}} \frac{(\mu_i - BCK)^2}{e^{-WEK_i^2}} \leq \text{SM}$$

whereas SM represents a smoothing parameter. The final data presented in this paper were determined by a multiple shell *R*-space fit with k^1 weighting, Δk = 3–14 \AA^{-1} and ΔR = 1.4–3.2 \AA^{-1} . Backscattering amplitudes and theoretical phase shifts for the Pd–Pd and Pd–O absorber–scattering pairs were utilized in EXAFS data analysis,³⁵ and generated applying the FEFF7 code.³³

The samples were prepared by diluting the respective amount of catalyst in polyethylene powder, which is required for a calculated absorbance of ~1.5, and pressing it into dense pellets. These were then placed in a multiple sample holder and several spectra were collected at ambient conditions with a duration of approximately 45 min each and summed up to improve the spectra quality.

As a first step, the near-edge region of the data was analyzed qualitatively and compared with data from the literature. Then, an EXAFS analysis was performed fitting the Fourier-

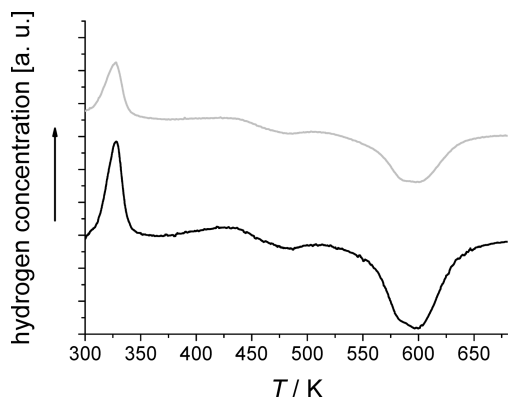


Figure 2. TCD signal of the TPR (20 mL min^{-1} 4.95% v/v H_2 in Ar, 10 K min^{-1}) versus temperature of Pd/SiO_2 (303 mg, black line) and the corresponding MS signal of hydrogen (m/z 2, light gray line).

transformed spectrum to a reasonable model, using the XDAP software package.

2.5. X-ray Photoelectron Spectroscopy. To determine the oxidation state of silica-supported palladium in the presence of an ionic liquid, X-ray photoelectron spectra (XPS) were measured at a VG ESCALAB 220 iXL with a Mg $K\alpha$ radiation source under ambient conditions. The C 1s-peak at 284.8 eV was used to reference the binding energy. After subtraction of satellite and background, the peaks were fitted with Gaussian–Lorentzian curves, whereby their positions could be determined with a precision of $\pm 0.1 \text{ eV}$. The quantitative compositions of the investigated catalysts were elucidated from the peak areas, which were divided by the transmission function of the spectrometer and element specific Scofield factors.

2.6. Differential Scanning Calorimetry. Calorimetric experiments were carried out on a differential Tian-Calvet-type scanning calorimeter (DSC 111, Setaram), using hydrogen (99.999%, Linde) as adsorptive and argon (99.999%, Linde) as carrier gas, the latter one being dried and passed through an oxygen trap (BTS catalyst, Merck) and molecular sieve (4 Å, Merck) prior to use. The calorimetry block consists of a thermocouple unit measuring the temperature and heat flow, respectively, and is cooled by a thermostat (Lauda RC 6). Several mass flow controllers are attached to modify the composition of adsorptive and carrier gas. Using a six-port valve, pulses ($V_{\text{loop}} = 63.3 \mu\text{L}$) were injected into the reactor.

The catalyst (80–100 mg) was loaded into a quartz reactor that was put into the notch of the calorimeter. A secondary reactor without any material in a further notch was utilized as a reference. Prior to investigation, the catalysts were reduced in situ (423 K, 60 min, $11.7 \text{ mL min}^{-1} \text{ H}_2$, $17.6 \text{ mL min}^{-1} \text{ Ar}$) and desorbed (423 K, 60 min, $17.6 \text{ mL min}^{-1} \text{ Ar}$).

Depending on the hydrogen uptake determined by chemisorption, the amount of hydrogen per pulse at the calorimetry experiment was set to $0.1 \mu\text{mol}$ for $\text{Pd/SiO}_2\text{-[BMIM][N(CN)}_2\text{]}$, $0.36 \mu\text{mol}$ for $\text{Pd/SiO}_2\text{-[BMIM][NTf}_2\text{]}$, and $1.3 \mu\text{mol}$ for Pd/SiO_2 , respectively. All adsorption studies were performed at a temperature of 323 K and a pulse interval of 45 min ensuring a complete removal of not adsorbed hydrogen as revealed by mass spectrometry (Pfeiffer Vacuum).

3. Results

3.1. Temperature-Programmed Reduction. The results of the TPR on Pd/SiO_2 are shown in Figure 2, whereby signal intensity of both the apparatus (TCD) and mass spectrometer (MS for hydrogen at m/z 2) changes similarly with increasing temperature. A maximum of hydrogen release is detected at 328

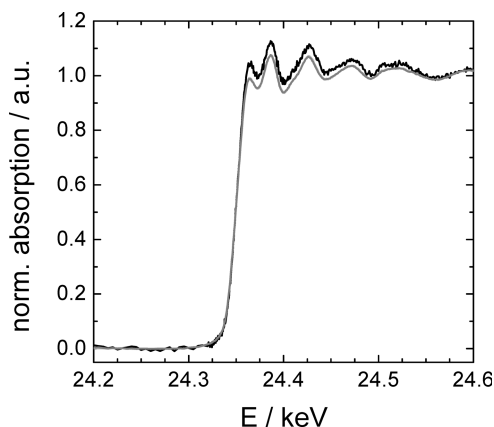


Figure 3. Pd K edge X-ray absorption spectrum for three catalysts: black line, Pd/SiO_2 ; dark gray line, $\text{Pd/SiO}_2\text{-[BMIM][N(CN)}_2\text{]}$; and light gray line, $\text{Pd/SiO}_2\text{-[BMIM][NTf}_2\text{]}$.

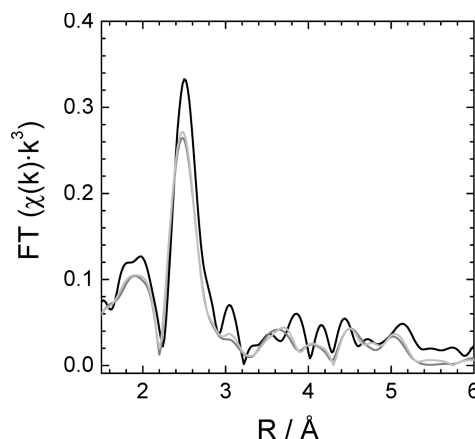


Figure 4. Fourier transforms of k^3 weighted EXAFS data: black line, Pd/SiO_2 ; dark gray line, $\text{Pd/SiO}_2\text{-[BMIM][N(CN)}_2\text{]}$; and light gray line, $\text{Pd/SiO}_2\text{-[BMIM][NTf}_2\text{]}$.

TABLE 1: XAS Results of IL Coated Pd/SiO_2 Catalysts^a

entry	IL	$\text{CN}_{\text{Pd-Pd}}$	$R_{\text{Pd-Pd}}$ [Å]	$\text{CN}_{\text{Pd-O}}$	$R_{\text{Pd-O}}$ [Å]	$\chi^2 \text{ gof}$
1		9.5	2.74	1.3	2.17	33
2	[BMIM][N(CN) ₂]	7.7	2.74	0.8	2.20	28
3	[BMIM][NTf ₂]	8.2	2.73	1.1	2.20	29

^a Errors: for CN ($\pm 10\%$), for R ($\pm 0.02 \text{ Å}$).

K, and a maximum of hydrogen uptake in the range between 582 and 596 K, respectively. The hydrogen release at lower temperature is also present if the sample was reduced and desorbed prior to analysis indicating a hydrogen uptake by the catalyst near room temperature; other peaks were not detected.

3.2. X-ray Absorption Spectroscopy. A qualitative comparison of the XANES regions of all samples is given in Figure 3. The spectra show similar behavior independent of the catalyst examined. Also the Fourier-transformed EXAFS (Figure 4) of all samples show also the same characteristic appearance indicative of metallic palladium. The Fourier transforms of all samples (Figure 4) were fitted with XDAP and the results for the coordination numbers (CN), nearest neighbor distances (R), and χ^2 are listed in Table 1. The Pd–Pd contribution is dominant in all samples, but a small Pd–O contribution is required in all cases in order to obtain a good fit. The metallic character of palladium for all samples is also revealed by a consistent Pd–Pd distance of 2.74 Å . By impregnation with ionic liquids the Pd–Pd coordination number decreases from 9.5 to 7.7 for dicyanamide and to 8.2 for $[\text{NTf}_2]^-$ based ionic liquids,

TABLE 2: Pd 3d_{5/2} and N 1s Binding Energies of Various IL-Coated Pd/SiO₂ Catalysts Determined by XPS

entry	IL	w _{IL} [%]	Pd d _{5/2} [eV]	area	N 1s [eV]	area
1	without IL		334.9	1		
2	[BMIM][NTf ₂]	33	335.3	0.962	399.2	0.477
			337.2	0.038	401.0	0.523
3	[BMIM][NTf ₂]	50	334.9	0.392	399.2	0.410
			335.8	0.608	401.6	0.590
4	[BMIM][N(CN) ₂]	33	334.8	0.556	397.9	0.238
			336.3	0.176	399.3	0.335
			338.4	0.268	401.5	0.427
5	[BMIM][N(CN) ₂]	50	335.1	0.442	398.3	0.274
			338.7	0.558	399.4	0.380
					401.9	0.346

respectively. Pd–O contributions are less pronounced with coordination numbers of 1.3 for the unmodified catalyst and even less for the ionic liquid-modified catalysts. The Pd–O distance, however, is slightly increased in the presence of an ionic liquid from 2.17 to 2.20 Å.

3.3. X-ray Photoelectron Spectroscopy. Table 2 summarizes the Pd 3d binding energies of the silica-supported palladium catalyst coated by various amounts of [BMIM][N(CN)₂] and [BMIM][NTf₂], respectively. For the untreated catalyst without any ionic liquid, the Pd 3d_{5/2} binding energy was solely around 335 eV typically for metallic Pd. Additional states with increased binding energy for Pd 3d_{5/2} (336–338 eV) were present if ionic liquids were used as modifier, whereby [BMIM][N(CN)₂] gave higher values than [BMIM][NTf₂] (Figure 5). Increasing the content of the applied ionic liquid, the states with higher binding energies became more pronounced.

The chosen ionic liquids contain nitrogen in both cation and anion, and the corresponding binding energies are also listed in Table 2, whereby in the case of [BMIM][N(CN)₂] three states for nitrogen could be determined in contrast to [BMIM][NTf₂].

3.4. Pulse Hydrogen Chemisorption. The determined hydrogen uptakes of Pd/SiO₂ and several ionic liquid-coated Pd/SiO₂ materials are given in Table 3. For better comparison, they were correlated to the palladium content of the materials varying in a range between 2.5 and 5 wt %. For both chosen temperatures (323 and 373 K), the IL-free Pd/SiO₂ shows the

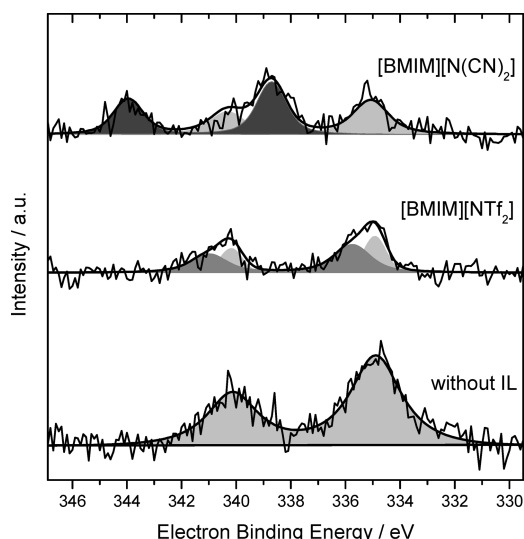


Figure 5. XP spectra of the Pd 3d electrons after background subtraction of Pd/SiO₂ with and without ionic liquids (50 wt % IL). Three different components were observed: light gray, metallic Pd; gray, partially oxidized Pd; and dark gray, Pd cations. For data see Table 2.

TABLE 3: Hydrogen Uptakes of Pd/SiO₂ (entry 1) and Pd/SiO₂-SCILL Materials (entries 2 to 14) after Reductive Pretreatment Corresponding to H/Pd = 0.21 and a Diameter of ~5 nm

entry	IL	w _{IL} [wt %]	m [mg]	hydrogen uptakes [μmol g _{Pd} ⁻¹]	
				T ₁ = 323 K	T ₂ = 373 K
1			83	1023	990
2	[BMIM][N(CN) ₂]	8	88	124	167
3	[BMIM][N(CN) ₂]	32	121	41	71
4	[BMIM][N(CN) ₂]	49	161	38	74
5	[BMIM][NTf ₂]	8	88	310	262
6	[BMIM][NTf ₂]	32	121	424	357
7	[BMIM][NTf ₂]	49	161	393	374
8	[BMPL][N(CN) ₂]	33	121	148	164
9	[BMPL][N(CN) ₂]	49	150	121	186
10	[B3MPYR][N(CN) ₂]	34	120	160	128
11	[BMPL][NTf ₂]	33	118	353	270
12	[M(CN)MIM][NTf ₂]	33	119	480	609
13	[N _{8,8,8,1}][NTf ₂]	33	118	572	279
14	[EMIM][OAc]	33	117	74	110

highest uptake of ~1000 μmol_{H₂} g_{Pd}⁻¹. This yields a dispersion of 0.21 and an average palladium diameter of ~5 nm.

In the presence of ionic liquids the uptake is decreased, whereby for samples with [BMIM][N(CN)₂] a lower hydrogen adsorption was detected than for [BMIM][NTf₂]. With increasing content of [BMIM][N(CN)₂] (entries 2 to 4), hydrogen adsorption was lowered and in contrast, [BMIM][NTf₂]-coated materials showed a reverse behavior (entries 5 to 7), the highest uptake was achieved with lower IL content.

Beside imidazolium-based ionic liquids, also other cations and anions were examined in pulse hydrogen adsorption, whereas the trends for dicyanamide and [NTf₂]⁻ based ionic liquids could be confirmed. For [BMPL][N(CN)₂] and [B3MPYR][N(CN)₂] (entries 8 to 10) the hydrogen uptake was higher than that for [BMIM][N(CN)₂] increasing with temperature. A mass variation on [BMPL][N(CN)₂] revealed also a lower uptake for 49 wt % than for 33 wt % underlining the results obtained by [BMIM][N(CN)₂].

With [BMPL][NTf₂] as coating agent the hydrogen uptake was in the range of [BMIM][NTf₂], whereas the cyano group containing [M(CN)MIM][NTf₂] revealed the highest uptake (609 μmol g_{Pd}⁻¹ at 373 K) of all examined catalysts with ionic liquids. By applying the ammonium-based IL [N_{8,8,8,1}][NTf₂], the uptake of hydrogen is strongly temperature-dependent, at 323 K giving 572 μmol g_{Pd}⁻¹ and at 373 K 279 μmol g_{Pd}⁻¹, respectively. A hydrogen uptake in the range of dicyanamide-based ionic liquids showed [EMIM][OAc] increasing from 323 to 373 K with 74 and 110 μmol g_{Pd}⁻¹, respectively.

It should be noted that silica, [BMIM][N(CN)₂]/SiO₂, and the quartz wool, the latter one is needed to fit the sample in the reactor, exposed no hydrogen uptake for both temperatures.

3.5. Differential Scanning Calorimetry. In Figure 6, the heats of adsorption are illustrated dependent on the surface coverage of hydrogen. The latter one was calculated from the determined hydrogen uptake, which varied for Pd/SiO₂ and its IL-coated catalysts. As expected, Pd/SiO₂ exhibited heats of adsorption decreasing from initially ~163 to 18 kJ mol⁻¹ for full surface coverage. In contrast with ionic liquids as coating, the profiles are lower and range at full surface coverage between 91 and 45 kJ mol⁻¹ for [BMIM][N(CN)₂], and 68 and 24 kJ mol⁻¹ for [BMIM][N(CN)₂], respectively. All materials revealed heats of adsorption for a hydrogen content larger than 1.

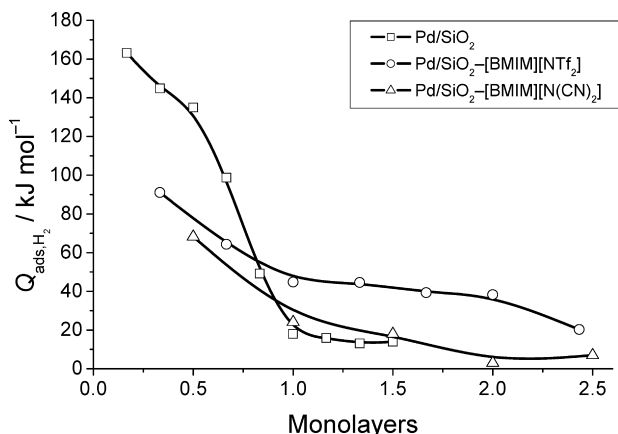


Figure 6. Heats of hydrogen adsorption for various catalysts at 323 K with the following applied amounts of hydrogen per pulse: 0.1 μmol for Pd/SiO₂-[BMIM][N(CN)₂], 0.36 μmol for Pd/SiO₂-[BMIM][NTf₂], and 1.3 μmol for Pd/SiO₂. For further conditions see section 2.4.

4. Discussion

As revealed by ICP-OES, the preparation method gives reproducible contents of metal and ionic liquids. The behavior of Pd/SiO₂ without an IL during TPR, where a hydrogen release is recorded at the start of reduction, is in agreement with previous findings attributing the hydrogen release at ca. 328 K to a decomposition of the Pd β hydride phase.²⁴ At the applied conditions with hydrogen partial pressures of about 5 kPa, Pd β hydride will be formed even at room temperature as already mentioned in the literature.^{36,37} Furthermore, at 373 kPa, the partial pressure limit for Pd β hydride is increased to 46 kPa, which is above our applied hydrogen partial pressure. In previous pulse hydrogen chemisorption studies on a Pd/CeO₂ catalyst it was found that the hydrogen uptake does not depend on the choice of adsorption temperature between 343 and 373 K.³⁸ Under the applied conditions, formation of Pd β hydride was avoided.³⁸ In our study, the hydrogen uptake of Pd/SiO₂ is decreased (Table 3, $\Delta = 33 \mu\text{mol g}_{\text{Pd}}^{-1}$) as the adsorption temperature is increased from 323 K, the reaction temperature for citral hydrogenation,^{12–14} to 373 K. Thus, it is assumed that for both temperatures, the hydrogen absorption is negligible and hydrogen uptake should be considered primarily as hydrogen adsorption onto palladium.

The results of the XAS investigation suggest that treatment of Pd/SiO₂ with ionic liquids does not affect the electronic state of palladium due to the constant Pd–Pd distance of 2.74 Å. The Pd–Pd coordination number of 9.5 for Pd/SiO₂ corresponds well with previous results on Pd/Al₂O₃ by several groups.^{39,40} Whereas Boudart et al.³⁹ correlate the coordination number of 9.5 to a Pd dispersion of ~ 0.2 due to an experimental error for EXAFS of $\pm 20\%$, MacCaulley⁴⁰ assigned the same value to a Pd dispersion of ~ 0.45 . Transferred to our study, the results for Pd/SiO₂ by EXAFS are therefore in agreement with the measured dispersion of 0.21 by chemisorption, if an uncertainty of $\pm 20\%$ is estimated. However, determining particle sizes from EXAFS for average coordination numbers approaching 12 is rather poor.

It is assumed that the decrease in Pd–Pd coordination through impregnation with ionic liquids is caused by their deposition onto the palladium surface possibly leading to a stabilization of the Pd dispersion. Either with or without ionic liquids, the relatively low Pd–O contribution with comparatively high R values ($R_{\text{Pd-O}} \approx 2.20 \text{ Å}$ vs 2.0 Å ^{40,41}) should be ascribed to an interaction between palladium and the silica support rather than

a surface oxidation of the Pd nanoparticles, which should show lower bond lengths. The increase of Pd–O distance in the presence of ionic liquids may be interpreted as a partial removal of palladium from the support into the ionic liquid layer, since ionic liquids are able to stabilize palladium nanoparticles forming colloidal solutions.^{42–45} According to the less pronounced coordination number of Pd–O contribution as it was already found for Pd in [BMIM][PF₆],⁴³ the ionic liquid could also prevent the palladium particles from oxidation, as was found for IL-coated Pt/SiO₂ recently.¹⁵

However, adding ionic liquids onto Pd/SiO₂ modifies the chemical state of surface palladium, as determined by XPS measurements, which is a surface-sensitive method in contrast to XAS. In general, the observed binding energies of 335 eV in all investigated catalysts should be addressed to metallic Pd known from other studies dealing with ionic liquids in combination with Pd.^{46–50} The additional states with increased Pd binding energies between 336 and 337 eV for both [BMIM][NTf₂] and [BMIM][N(CN)₂] treatment should be assigned to a partially oxidized Pd species. In the case of [BMIM][N(CN)₂] the state appearing at 338 eV should be addressed to cationic Pd that undergoes complexation with [N(CN)₂][–] as ligand and corresponds to previous findings by us, whereby during IR spectroscopy the nitrile vibrations of [BMIM][N(CN)₂] were shifted toward higher wavenumbers if Pd was present.¹³

By coating Pd/SiO₂ with ionic liquids, the hydrogen uptake was decreased remarkably, which could be attributed in general to the low hydrogen solubility in ionic liquids in comparison to organic solvents.¹⁷ The lower hydrogen uptake may also imply a decrease in Pd dispersion via IL treatment, which could be excluded by the XAS results as the coordination number of the IL-coated samples in comparison to Pd/SiO₂ is not enhanced. From physisorption experiments, a decrease in pore volume was determined and it was assumed that the ionic liquid covers the palladium nanoparticles.^{12–14} Furthermore, the decrease in hydrogen uptake corresponds to our results of CO chemisorption, whereas a decrease in CO uptake for Pd/SiO₂-[BMIM][N(CN)₂] was also observed.¹³

Considering the chemisorption results of IL-coated Pd/SiO₂ in detail, the anion of the ionic liquids dominates the adsorbed amount of hydrogen in contrast to the cation, whereby [NTf₂][–] based ionic liquids gave higher uptakes than [N(CN)₂][–] or [OAc][–]. This observation corresponds well with investigations of Laurenczy et al.,⁵¹ where [B3MPYR][N(CN)₂] showed a decreased CO solubility by a factor of ~ 3 compared to [BMIM][NTf₂] and [BMPL][NTf₂], respectively. A modification of hydrogen uptake by varying the cation is less pronounced. By increasing the ionic liquid content, the hydrogen uptakes decreased for [BMIM][NTf₂], [BMIM][NTf₂], and [BMIM][N(CN)₂], respectively. This supports the assumption that the lower hydrogen solubility in ILs, which is a function of mass, diminishes the accessibility of hydrogen onto palladium. Furthermore, the IL layer also may be enlarged by the introduced IL mass.

Besides the hydrogen uptake, also the heats of hydrogen adsorption were altered if an ionic liquid layer was present. For the untreated Pd/SiO₂ catalyst, the adsorption heat of $\sim 130 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 0.5 monolayers corresponds to previous findings, whereas 120 kJ mol^{-1} for Pd/SiO₂²⁶ and 110 kJ mol^{-1} for Pd/Al₂O₃⁵² were reported with a differential scanning calorimeter. The general trend whereas [N(CN)₂][–] shows a lower H₂ adsorption than [NTf₂][–] is also substantiated in the heats of adsorption (IL-free > [BMIM][NTf₂] > [BMIM][N(CN)₂]). Assuming a constant dispersion of the catalysts that was shown

by EXAFS, the decreased heat of adsorption should be interpreted as a weaker bonding of hydrogen in the presence of ionic liquids as the adsorptive competes with the IL at the palladium surface sites.

To the best of our knowledge, this is the first calorimetric study on IL-coated catalysts, and an interpretation of the phenomena, especially the interaction between palladium and ionic liquid, could be related to effects known in bimetallic catalysis.⁵³ Hereby, the addition of a second metal onto a supported metal catalyst may lead to structural changes in the nature of the active metal particle and a well-known example is the doping of platinum with tin that may control the activity and selectivity behavior of the catalyst.⁵⁴ Two different phenomena were discussed and held responsible for that: namely an ensemble or a ligand effect. For the former one, a constant heat of adsorption was determined by tin or indium doping onto platinum catalysts,⁵⁴ i.e. the primary metal was not affected by the second metal. In the case of a ligand effect, the heats of adsorption are strongly decreased by introduction of a second metal.⁵⁶ Furthermore, it is assumed that the second metal acts as a charge donor/acceptor modifying the electronic structure of the primary metal and thus⁵⁵ the adsorption process as it was found for bimetallic Rh–Sn/SiO₂ catalysts.⁵⁶ Hereby, $Q_{\text{ads,H}_2}$ values were lowered from 65 to 15 kJ mol⁻¹ in the presence of tin and it was concluded that the resulting weaker Rh–H bond affects a higher selectivity toward crotyl alcohol in crotonaldehyde hydrogenation.

In addition, it is known that nitrile-functionalized ionic liquids complex atomic Pd.⁴⁴ Transferred to our findings by XPS and in accordance with IR spectroscopic measurements, whereas a modification of Pd was observed in presence of [BMIM][N(CN)₂],¹³ a coordination between ionic liquid and Pd may also contribute to a lower accessibility of hydrogen toward the palladium surface sites, which is manifested in the decreased hydrogen adsorption and its respective heat compared to Pd/SiO₂ without an ionic liquid at all. The aspect of a proposed ligand effect of dicyanamide onto palladium in our study is supported by previous findings dealing with Pd(II) complexes in homogeneously catalyzed hydrogenation of unsaturated compounds.⁵⁷ The catalytic activity was shown for divalent [PdCl₂(PPh₃)₂] in the hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene leading to high yields of the primary product cyclooctene without further reaction toward the fully saturated cyclooctane.⁵⁸ Treatment of such complexes with oxygen had also a positive effect on activity for hydrogenation of butadiene⁵⁹ and α,β -unsaturated aldehydes like prenal or cinnamaldehyde.⁶⁰

5. Conclusions

Various ionic liquid-coated Pd/SiO₂ catalysts have been investigated by chemisorption and calorimetry in order to identify the role of hydrogen. Generally, hydrogen uptakes and integral heats of adsorption are decreased when an ionic liquid is present compared to untreated Pd/SiO₂. The change in the hydrogen adsorption properties caused by the ionic liquid resembles a ligand effect already known for bimetallic catalysts and is supported by XPS studies revealing the coverage of the Pd surface by ionic liquids. Especially for [BMIM][N(CN)₂] a Pd(II) species interacting with [N(CN)₂]⁻ is dominant, possibly lowering the accessibility of hydrogen on the Pd surface. Further characterization by bulk methods like XAS, TPR, and ICP-OES expected no influence of ionic liquids on the palladium dispersion that may affect hydrogen uptake and adsorption strength. Therefore, we conclude that the ionic liquid is able to modify the active sites facilitating limited reactant diffusion to

the active sites which may affect the selectivity comparable to egg-shell-type catalysts. Thus, modification of supported metal catalysts by ionic liquids results in a novel class of solid catalysts on the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis.

Acknowledgment. The authors would like to thank Dr. A. Kyriopoulos, Dipl.-Ing. J. Hohmeyer, Dipl.-Phys. A. Schökel, and Dipl.-Ing. C. Mennemann for experimental assistance and Dr. A. Webb and Deutsches Elektronen-Synchrotron (Desy), Hamburg for beamtime and kind assistance. Financial support by the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

References and Notes

- (1) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. *Appl. Catal., A* **2010**, *373*, 1–96.
- (2) *Ionic Liquids in synthesis*, 2nd ed.; Wasserscheid, P., Welton, T., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.
- (3) Parvulescu, V. I.; Hardacre, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665.
- (4) Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459–2477.
- (5) Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399–2407.
- (6) Mehnert, C. P.; Cook, R. A.; Dispenziere, N. C.; Afeworki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932–12933.
- (7) Riisager, A.; Fehrmann, R.; Flicker, S.; van Hal, R.; Haumann, M.; Wasserscheid, P. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 826–830.
- (8) Haumann, M.; Riisager, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474–1497.
- (9) Kernchen, U.; Etzold, B.; Korth, W.; Jess, A. *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 985–994.
- (10) Mikkola, J. P.; Virtanen, P.; Karhu, H.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. *Green Chem.* **2006**, *8*, 197–205.
- (11) MacFarlane, D. R.; Golding, J.; Forsyth, S.; Forsyth, M.; Deacon, G. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1430–1431.
- (12) Arras, J.; Steffan, M.; Shayeghi, Y.; Claus, P. *Chem. Commun.* **2008**, 4058–4060.
- (13) Arras, J.; Steffan, M.; Shayeghi, Y.; Ruppert, D.; Claus, P. *Green Chem.* **2009**, *11*, 716–723.
- (14) Arras, J.; Steffan, M.; Claus, P. Hydrogenation of Citral using Ionic Liquids as Bulk Solvents or as Supported Ionic Liquid Layers. In *1st SynTOP Smart Synthesis and Technologies for Organic Processes*; VDI-Berichte 2039; VDI-Verlag GmbH: Düsseldorf, Germany, 2008; pp 109–114.
- (15) Knapp, R.; Jentys, A.; Lercher, J. A. *Green Chem.* **2009**, *11*, 656–661.
- (16) Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7315–7320.
- (17) Dyson, P. J.; Laurenczy, G.; Ohlin, A.; Vallance, J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **2003**, 19, 2418–2419.
- (18) Anderson, K.; Goodrich, P.; Hardacre, C.; Rooney, D. W. *Green Chem.* **2003**, *5*, 448–453.
- (19) Bergeret, G.; Gallezot, P. Particle Size and Dispersion Measurements. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed.; Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008; pp 738–765.
- (20) Cerny, S.; Ponec, V. *Catal. Rev.* **1968**, *2*, 249–322.
- (21) Cardona-Martinez, N.; Dumesic, J. A. *Adv. Catal.* **1992**, *38*, 149–244.
- (22) Boudart, M.; Hwang, H. S. *J. Catal.* **1975**, *39*, 44–52.
- (23) Leon y Leon, C. A.; Vannice, M. A. *Appl. Catal.* **1991**, *69*, 269–290.
- (24) Berndt, H.; Dembowski, J.; Flick, K. *Chem. Technol.* **1997**, *49*, 12–17.
- (25) Chou, P.; Vannice, M. A. *J. Catal.* **1987**, *104*, 1–16.
- (26) Wunder, R. W.; Cobes, J. W.; Philips, J.; Radovic, L. R.; Lopez Peinado, A. J.; Carrasco-Marin, F. *Langmuir* **1993**, *9*, 984–992.
- (27) Natal-Santiago, M. A.; Podkolzin, S. G.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Catal. Lett.* **1997**, *45*, 155–163.
- (28) Arras, J.; Ruppert, D.; Claus, P. *Appl. Catal., A* **2009**, *371*, 73–77.
- (29) Emel'yanenko, V. N.; Verevkin, S. P.; Heintz, A.; Corfield, J. A.; Deyko, A.; Lovelock, K. R. J.; Licence, P.; Jones, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11734–11742.
- (30) Steffan, M. Ph.D. Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2008.
- (31) Ressler, T. *J. Phys. IV* **1996**, *7*, 269.
- (32) <http://www.xsi.nl>, XDAP software, code and licensing, last updated August 2005, last accessed September 2005.
- (33) van Dorssen, G. E.; Koningsberger, D. C.; Ramaker, D. E. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *13*, 13529–13541.
- (34) Koningsberger, D. C.; Mojet, B. L.; van Dorssen, G. E.; Ramaker, D. E. *Top. Catal.* **2000**, *10*, 143–155.

- (35) Zabinsky, S. I.; Rehr, J. J.; Ankudinov, A.; Albers, R. C.; Eller, M. J. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 2995–3009.
- (36) Wicke, E.; Nernst, G. H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 224–235.
- (37) Benson, J. E.; Hwang, H. S.; Boudart, M. *J. Catal.* **1973**, *30*, 146–153.
- (38) Ranganathan, E. S.; Bej, S. K.; Thompson, L. T. *Appl. Catal., A* **2005**, *289*, 153–162.
- (39) Davis, R. J.; Landry, S. M.; Horsley, J. A.; Boudart, M. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 10580–10583.
- (40) MacCaulley, J. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10372–10379.
- (41) Reifsnnyder, S. N.; Otten, M. M.; Lamb, H. H. *Catal. Today* **1998**, *39*, 317–328.
- (42) Deshmukh, R. R.; Rajagopal, R.; Srinivasan, K. V. *Chem. Commun.* **2001**, 1544–1545.
- (43) Hamill, N. A.; Hardacre, C.; McMath, S. E. *J. Green Chem.* **2002**, *4*, 139–142.
- (44) Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15876–15882.
- (45) Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Wolke, S. I.; Dupont, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3298–3299.
- (46) Hou, Z.; Theyssen, N.; Brinkmann, A.; Klementiev, K. V.; Grünert, W.; Bühl, M.; Schmidt, W.; Spliethoff, B.; Tesche, B.; Weidenthaler, C.; Leitner, W. *J. Catal.* **2008**, *258*, 315–323.
- (47) Hu, Y.; Yang, H.; Zhang, Y.; Hou, Z.; Wang, X.; Qiao, Y.; Li, H.; Feng, B.; Huang, Q. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1903–1907.
- (48) Ma, X.; Zhou, Y.; Zhang, J.; Zhu, A.; Jiang, T.; Han, B. *Green Chem.* **2008**, *10*, 59–66.
- (49) Tao, R.; Miao, S.; Liu, Z.; Xie, Y.; Han, B.; An, G.; Ding, K. *Green Chem.* **2009**, *11*, 96–101.
- (50) Zhenghong, G.; Zhongchen, L.; Fei, H.; Genhui, X. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *235*, 143–149.
- (51) Ohlin, C. A.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G. *Chem. Commun.* **2004**, 1070–1071.
- (52) Guerrero, A.; Reading, M.; Grillet, Y.; Rouquerol, J.; Boitiaux, J. P.; Cosyns, J. Z. *Phys. D* **1989**, *12*, 583–586.
- (53) Ponec, V.; Bond, G. C. Adsorption on Alloys. In *Catalysis by Metals and Alloys*; Ponec, V., Bond, G. C., Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis 95; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1995; pp 393–435.
- (54) Passos, F. B.; Schmal, M.; Vannice, M. A. *J. Catal.* **1996**, *160*, 106–117.
- (55) Jentys, A.; McHugh, B. J.; Haller, G. L.; Lercher, J. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1324–1328.
- (56) Claus, P. *Top. Catal.* **1998**, *5*, 51–62.
- (57) Pelagatti, P. Palladium and Platinum. In *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, 1st ed.; de Vries, J. G., Elsevier, C. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007; Vol. 1, pp 71–91.
- (58) Fuji, Y.; Bailer, J. C., Jr. *J. Catal.* **1978**, *55*, 146–157.
- (59) Stern, E. W.; Maples, P. K. *J. Catal.* **1972**, *27*, 120–133.
- (60) Sommovigo, M.; Alper, H. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 59–62.

JP1016196

Mühltal, 19. April 2010

Jürgen Arras
Dornwegshöhstraße 10
64367 Mühltal

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Jürgen Arras)

Mühltal, 19. April 2010

Jürgen Arras
Dornwegshöhstraße 10
64367 Mühltal

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Jürgen Arras)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jürgen Arras
Geburtsdatum: 02. Dezember 1980
Geburtsort: Darmstadt
Familienstand: ledig
Anschrift: Dornwegshöhstraße 10, 64367 Mühlthal

Bildungsgang

08/1987–07/1991 Grundschule, Nieder-Ramstadt
08/1991–06/2000 Viktoriaschule, Gymnasium, Darmstadt
06/2000 Allgemeine Hochschulreife

Wehrersatzdienst

07/2000–05/2001 Zivildienst in den Mühlthalwerkstätten der Nieder-Ramstädter Diakonie

Akademischer Werdegang

10/2001–01/2007 Diplomstudium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
07/2006–01/2007 Diplomarbeit am Ernst-Berl-Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt
Thema: *Citralhydrierung mit Metallkolloiden und
Metall/Trägerkatalysatoren in organischen Lösungsmitteln und ionischen
Flüssigkeiten,*
Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus
Hochschulabschluss: Diplom-Ingenieur
Seit 03/2007 Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare
Chemie der Technischen Universität Darmstadt
Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus

Mühlthal, 19. April 2010

Jürgen Arras